

제Ⅳ A족 유기금속아민과 Phenylisocyanate의 반응

이 능 안

태평양화학(株) 기술연구소

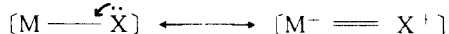
1. 서 론

1900년의 Grignard 이후 금속과 유기 Gr-
up의 결합에 대해서 많은 연구가 진행되고
있다.

그중에서도 제Ⅳ A족 유기금속 화합물과
극성 불포화 화합물과의 반응에 관한 많은
연구가 보고되고 있다.¹⁻⁶

제Ⅳ A족 유기금속 화합물(M-X)의 금속
(M)은 비교적 낮은 전기음성도를 갖고
있으며 Hetero원자(X)는 M보다도 큰 전기음
성도를 갖고 있으므로 M-X 화합물은 pol-
arization되어 dipolarophile ($M^{\delta+}-X^{\delta-}$) 로
작용할 것이 예상된다.

그리고 제Ⅳ A족 금속 원소들은 Vacant d
궤도를 갖고 있으므로^{5,6} 배위의 착화합물⁸
도 가능하며 Hetero원자(X)가 비공유 전자
쌍을 갖는 경우 비공유 전자가 금속(M)의 궤
도에 들어가서 (p-d) π 결합을 형성하여 안
정화 된다는 사실도 보고된바 있다.^{9,10}

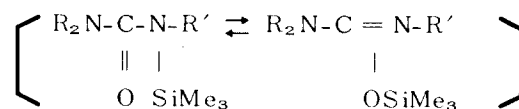


특히 Si 화합물의 안정성을 Schmidbauer¹¹
는 (p-d) π overlap 현상으로 설명했으며 Abel¹²
은 Si-N, Ge-Cl, Sn-Cl 등 금속-Hetero원
자간 결합에 π 결합성이 있다고 보고 하였다.

일반적으로 유기금속 화합물(M-X)의 반
응성은 금속원자(M)의 낮은 전기 음성도에
의한 acceptability 즉 Electrophilicity와 He-

tero원자(X)의 Nucleophilicity에 의해 결정
된다고 보고 되고 있다.^{13, 14}

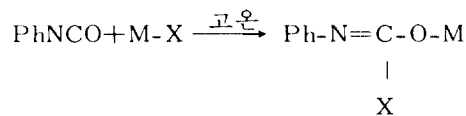
한편 유기금속 화합물의 Hetero 다중결합
에의 첨가 반응에 대한 연구가 많으나 중요
한 것은 trimethylsilylamine이 phenylisocyna
te에 첨가되었을때 다음과 같은 tautomer
가 가능하다는 사실이다.¹⁵⁻¹⁸



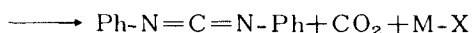
R: Me, Et

R': Et, n-Bu, ph, P-Tol

이때 생성된 1:1 adduct에 또다른 acc-
eptor분자가 첨가된후 유기 금속시료가 이탈
되고 dimer 또는 Trimer 등 cyclic polymer 가
형성되며^{19, 20} 특히 acceptor가 phenylisocya-
nate인 경우 고온에서는 1:1 adduct에 또
하나의 phenylisocyanate 분자가 inversion 한
후 탈탄산되어 diphenylcarbodiimide도 생성
된다고 보고 되었다.^{21, 22}



PhNCO



저자는 Si-N, Ge-N, Sn-N, Pb-N, 화합물들을 극성유기 불포화 화합물과 반응시키고 그 결과를 고찰해 보고자 한다.

2. 실험

2-1. 기구 및 시약

2-1-1. 기 구

① 합성장치 : four-necked flask에 reflux condenser와 dropping funnel, gas inlet tube 및 thermometer를 부착하고 Mercury Seal을 사용한 Mechanical Stirrer를 장치하여 질소 기체하에서 합성하였다.

② 건조장치 : rotary pump가 부착된 진공 건조기에서 완전 건조시켰다.

③ 감압 증류장치 : rotary pump를 사용하여 감압하였으며 Mercury manometer를 사용하여 측정하였다.

④ 항온 반응조 : 각 반응조는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 정밀도로 온도를 조절하였다.

⑤ IR Spectrophotometer : 기기는 NICOLET 5-MX를 사용하였으며 NaCl 액체 Cell에서 chloroform을 용매로 Spectrum을 얻었다.

2-1-2. 시 약

trimethylsilylchloride, trimethylstannylchloride는 일본 동경화성공업(주)에서 trimethylgermylchloride, trimethylplumbylchloride는 독일 VENTRON GMBH에서 직접 수입하였고 phenylisocyanate와 amine등 기타 모든 시약은 일제 특급 및 일급시약을 사용하였다.

2-2. 시료의 합성

2-2-1. Trimethylsilyldiethylamine의 합성

Sauer²³방법으로 trimethylsilylchloride 72.3g(0.67mole)의 무수에틸 250ml의 용액

에 diethylamine 122g(1.7mole)의 무수 에틸 250ml용액을 수욕(40°C)상에서 적가한 다음 한시간정도 환류시키고 반응 혼합물을 여과한 다음 분별증류하여 trimethylsilyldiethylamine 53.8g(55%) (b. p 125~127°C /760mmHg)을 얻었다.

2-2-2. Trimethylgermyldiethylamine의 합성

K. Jones²⁴의 방법으로 500ml four necked flask에 n-Butyl lithium 6.5g(0.1mole)을 넣고 diethylamine 7.3g(0.1mole)의 에틸 용액 100ml를 냉수욕상에서 교반하면서 적하하였다. 한시간 더 교반하면서 butane을 증발시키고 trimethylgermylchloride 15.3g(0.1mole)을 50ml 에틸에 녹여 서서히 적하하여 반응시켜 한시간 가량 reflux시킨 다음 여과하여 lithiumchloride를 제거하고 감압 증류하여 trimethylgermylamine (b. p 138~139°C /760mmHg) 15.8g(84%)을 얻었다.

2-2-3. Trimethylstannyl-diethylamine의 합성

K. Jones²⁴의 방법으로 n-Butyllithium 을 작용시킨 diethylamine의 에틸용액과 trimethylstannylchloride (b. p 154~156°C /760mmHg)를 반응시켜 Trimethyl stannyl diethylamine (b. p 140°C /720mmHg) 12.3g(58%)을 얻었다.

2-2-4. Trimethylplumbyldiethylamine의 합성

K. Jones²⁴의 방법으로 n-Butyllithium을 작용시킨 diethylamine의 에틸용액과 trimethylplumbylchloride를 반응시켜서 trimethylplumbyldiethylamine (m. p 165°C /760mmHg) 13.5g(40%)을 얻었다.

2-3. 시료와 phenylisocyanate와의 반응

2-3-1. trimethylsilyldiethylamine과 p phenylisocyanate의 반응

trimethylsilyldiethylamine 0.4g (2.8m mole) 과 phenylisocyanate 3.3g (28m mole) 을 건조한 질소로 채워진 ampoule 속에 넣고 밀봉한 후 각각의 온도에서 4 일간 반응 시켰으며 혼합한후 반응열은 있었으나 결정은 생성되지 않았다. 또한 각 반응의 생성물들을 별도 합성한 표준물과 I. R, m. p 및 b. p 등을 비교하여 확인하였다.

○20°C에서의 반응

4 일간 반응후 결정은 생성되지 않았으며 반응 혼합물의 I. R spectrum은 phenylisocyanate와 유기 금속시료의 특성흡수 peak 외에 1710cm^{-1} 와 1780cm^{-1} 에서 새로운 흡수가 나타났다.

반응 혼합물은 chloroform에 완전히 녹인 후 n-hexane을 가하여 결정을 석출시켰다. 액체 부분을 채취하여 금속시료인 trimethylsilyldiethylamine을 정량적으로 회수하였고 미반응 phenylisocyanate를 회수 하였다.

석출시킨 결정 부분을 다시 chloroform에 완전히 녹인 다음 n-hexane을 가해 재결정하여 백색 결정인 Triphenylisocyanurate (II) m. p $283\sim 284^\circ\text{C}$ $\nu_{\text{C}} = 0.1710\text{cm}^{-1}$ (Lit., m. p $283\sim 285^\circ\text{C}$ $\nu_{\text{C}} = 0.1710\text{cm}^{-1}$)²⁵ 0.99g (30%) 과 백색 결정 NN'-diphenyl-uretidine-2,4-dion (I) m. p $174\sim 176^\circ\text{C}$ $\nu_{\text{C}} = 0.1780\text{cm}^{-1}$ (Lit., m. p $174\sim 176^\circ\text{C}$ $\nu_{\text{C}} = 0.1780\text{cm}^{-1}$) 0.33g (10%) 을 얻었다.

○50°C에서의 변화

반응후 결정은 생성되지 않았으며 반응 혼합물을 20°C 반응때와 같은 방법으로 처리하여 triphenylisocyanurate (II) 1.49g (45%) 을 얻었다.

○100°C에서의 반응

반응후 결정은 생성되지 않았으며 같은 방법으로 처리하여 triphenylisocyanurate (II) 2.47g (75%) 을 얻었다.

○150°C에서의 반응

반응후 결정은 생성되지 않았으며 I. R spectrum은 2150cm^{-1} 에서 새로운 흡수가 일어났다. ampoule을 개봉할 때 소량의 CO_2 gas

가 발생하였으며 혼합물을 chloroform에 용해시켜 n-hexane으로 결정을 석출하였다. 같은 방법으로 처리하여 Triphenylisocyanurate (II) 2.2g (68%) 를 얻었다며 액체 부분을 채취하여 감압 증류시켜 diphenylcarbodiimide (III) b. p $114\sim 116^\circ\text{C}/0.5\text{mmHg}$ $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}} 2150\text{cm}^{-1}$ (Lit., b. p $114\sim 116^\circ\text{C}/0.5\text{mmHg}$ $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}} 2150\sim 2130\text{cm}^{-1}$)^{27,28} 0.69g (21%) 을 얻었다.

○200°C에서의 반응

반응후 결정은 생성되지 않았으며 ampoul 개봉시에 폭발적인 CO_2 gas가 발생하였다. 그리고 곧 ampoule내 결정이 석출되기 시작하였다.

I. R spectrum에서 1690cm^{-1} 의 새로운 peak가 나타났으며 반응 생성물을 chloroform에 용해시킨 다음 n-hexane을 넣어서 결정을 석출시켰다. 액체 부분을 채취하여 150°C 때와 같은 방법으로 diphenylcarbodiimide (III) 2.01g (61%) 을 얻었다. 그리고 결정부분을 Water : Ethanol (1 : 1 v/v) 혼합용액에 용해시켜 용해되는 부분만을 채취하여 n-hexane으로 재결정하고 감압 증류하여 백색 결정인 1,3,5-triphenyl-2,4,6-tris(phenylimino)hexahydro-1,3,5-triazine (IV) m. p $159\sim 161^\circ\text{C}$ $\nu_{\text{N}=\text{C}} 1690\text{cm}^{-1}$ (Lit., m. p $159\sim 160^\circ\text{C}$ m. p $159\sim 161^\circ\text{C}$ $\nu_{\text{N}=\text{C}} 1690\text{cm}^{-1}$ (Lit., m. p $159\sim 160^\circ\text{C}$ $\nu_{\text{N}=\text{C}} 1690\text{cm}^{-1}$)²⁹ 0.66g (20%) 을 얻었다. 그리고 용해되지 않는 부분을 chloroform에 용해시킨 다음 n-hexane으로 재결정하여 triphenylisocyanurate (II) 0.50g (15%) 을 얻었다.

2-3-2. trimethyldiethylamine과 phenylisocyanate의 반응

trimethylgermyldiethylamine 0.52g (2.8m mole) 과 phenylisocyanate 3.3g (28mmole) 을 1 : 10 mole비로 혼합하여 건조한 질소로 채워진 ampoule 속에 넣고 밀봉한후 20°C, 50°C, 100°C, 150°C, 및 200°C 에서 4 일간 반응시킨후 개봉하였을때 CO_2 gas가 발생하였으며 결정은 석출되지 않았다.

반응 생성물은 앞에서와 같은 방법으로 처리한 결과 20°C에서 1.32g(40%) 50°C에서 2.25g(65%) 100°C에서 2.67g(81%) 150°C에서 3.00g(91%) 및 200°C에서 1.68g(51%)의 triphenylisocyanurate(II)를 얻었으며 한편 200°C에서는 1.49g(45%)의 diphenylcarbodiimide(III)를 얻었다.

2-3-3. trimethylstannyl-diethylamine과 phenylisocyanate의 반응

건조한 질소 기체를 충전시킨 밀폐한 ampoule속에서 trimethylstannyl-diethylamine 0.65g(2.8mmole)과 phenylisocyanate 3.3g(28mmole)을 넣고 20°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C에서 각각 4일간 반응하였다.

150°C와 200°C의 반응 ampoule속에서는 개봉시 상당량의 CO₂gas가 발생하였다. 결정은 석출되지 않았고 반응 생성물은 앞에서와 같은 방법으로 처리한 결과 20°C에서 3.3g(100%) 50°C에서 3.3g(100%) 100°C에서 3.3g(100%) 150°C에서 2.5g(76%) 200°C에서 1.22g(37%)의 triphenylisocyanurate(II)를 얻었으며 한편 150°C에서 0.79g(24%) 200°C에서 2.08g(63%)의 diphenylcarbodiimide를 각각 얻었다.

2-3-4. trimethylplumbyl-diethylethylamine과 phenylisocyanate의 반응

trimethylplumbyl-diethylamine 0.089g(0.28mmole)과 phenylisocyanate 3.3g(28mmole)을 1:100mole비로 건조한 질소로 채워진 ampoule속에서 혼합하자 곧 발열하여 반응하기 시작하였다. 이것을 밀봉하여 20°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C에서 4일간 반응시킨 후 개봉시 폭음과 함께 CO₂gas가 다량 발생하였고 결정적으로 석출되었다.

반응 생성물을 앞에서와 같은 방법으로 처리한 결과 20°C, 10°C, 100°C에서는 3.3g(100%) 150°C에서 2.15g(65%) 200°C에서 1.98g(60%)의 triphenylisocyanurate(II)가 생성되었다.

또한 150°C에서 1.16g(35%) 200°C에서

1.32g(40%)의 diphenylcarbodiimide(III)가 생성되었다. 그리고 시료인 Trimethylplumbyl-ethylamine은 회수하였다.

3. 결과 및 고찰

trimethylsilyl-diethylamine(Me₃SiNEt₂), trimethylgermyl-diethylamine(Me₃GeNEt₂), trimethylstannyl-diethylamine(Me₃SnNEt₂), trimethylplumbyl-diethyl-diethylamine(Me₃PbNEt₂)을 각각 20°C, 50°C, 100°C, 150°C 및 200°C에서 4일간 phenylisocyanate와 반응시켰을 때 Table I에서 주어진 바와 같은 결과가 얻어졌다.

Table I에서 보는바와 같이 triphenylisocyanurate(III)는 온도와 무관하다 모든 유기금속 시료의 주생성물로서 생성된 반면 NN'-diphenyluretidine-2,4-dione(I)은 Si 화합물의 저온 반응에서만 생성되었다.

이와같이 사실로 미루어 볼 때 Scheme 1에서 dimer(I) 생성과 1:3 adduct(AII) 생성반응은 경쟁반응으로 생각할 수 있고 저온에서 생성물의 비는 반응 속도론적 지배를 받는다고 볼 수 있다. 구조적으로 dimer(I)는 4각형 고리 화합물로서 angle strain이 상당히 크게 작용하여 불안정한 데 반해 낮은 activation energy를 가질 것이 예상되고 따라서 이 반응은 쉽게 가역반응을 일으킬 것으로 본다.

즉 Silicon은 Germanium, Tin, lead보다 d-orbital의 acceptability가 상당히 커서 용이하게 (p-d)π overlap을 형성하여 대단히 안정한 공유결합을 이룬다. 이와같이 사실은 West^{30,31} 등의 Ph₃MOH에 의한 acidity 연구결과) -OH의 산소와 M간의 π결합성의 세기가 Si)Ge)Sn)Pb)C순서인 것 과도 일치한다. 따라서 이러한 금속 Si와 염기 N의 (p-d)π 결합에 의한 안정성이 driving force로 되어 금속시료가 이탈되고 dimer(I) 생성이 용이해지는 것으로 본다.

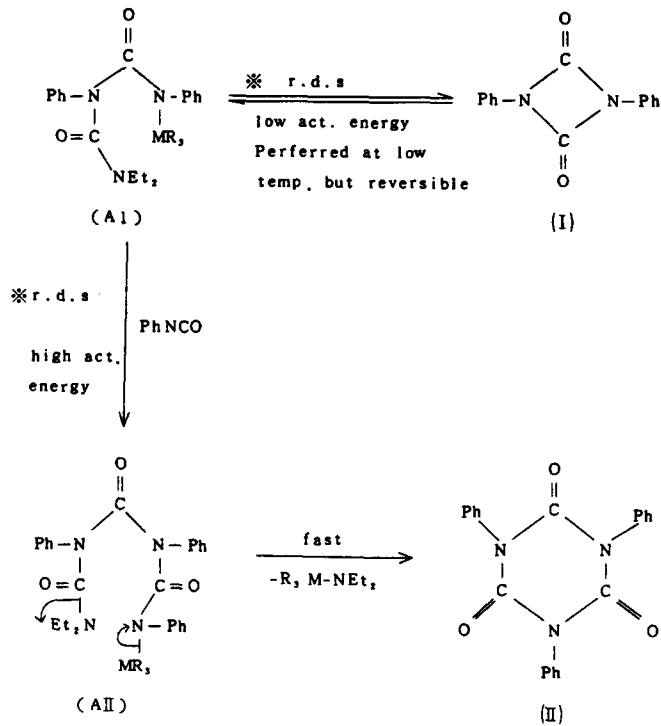
trimer(II)는 6각형 고리 화합물로서 상대적으로 안정한 화합물이고 대단히 높은

Table 1. Reaction product ratio (weight %) according to the reaction temperature

Catalyst	Temp (°C)								
	20		50		100		150		200
Products	I	II	II	II	II	III	II	III	IV
Me ₃ SiNEt ₂	10	30	45	75	68	21	15	61	20
Me ₃ GeNEt ₂		40	65	81	91		51	45	trace
Me ₃ SnNEt ₂		100	100	100	76	24	37	63	
Me ₃ PbNEt ₂		100	100	100	65	35	60	40	

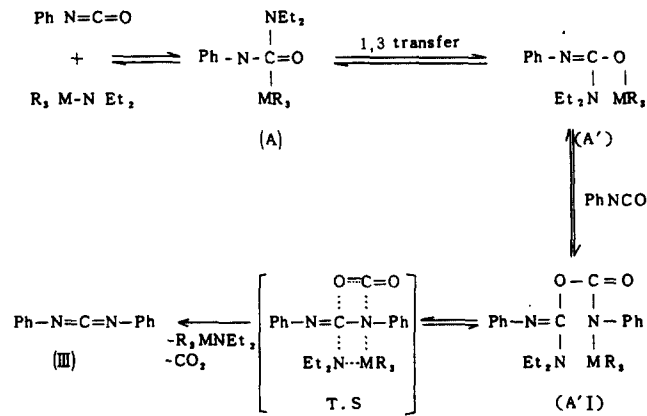
- I. NN'-diphenyluretidine - 2,4 - dion
 II. triphenylisocyanurate
 III. diphenylcarbodiimide
 IV. 1,3,5 - triphenyl - 2,4,6 - tris (phenylimino) hexahydro - 1,3,5 - triazine

Scheme 1



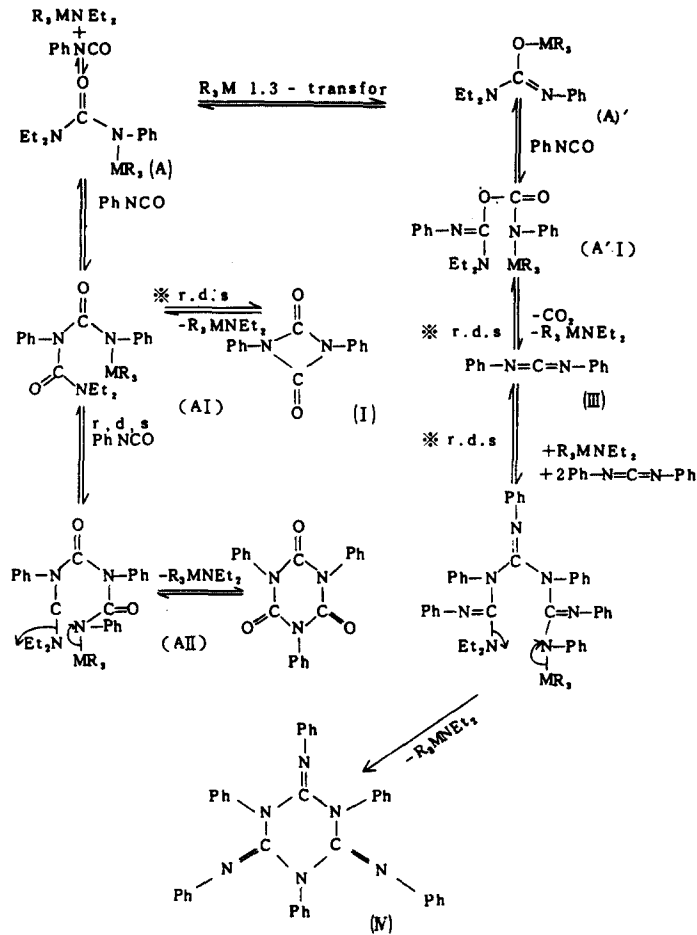
※ r.d.s : rate determining step

Scheme II



※ T.S : transition state

Scheme III



activation energy를 가지는 것으로 기대되며 따라서 역반응은 일어나지 않았다. 한편 금속 시료의 원자량이 증가함에 따라 1 : 1 adduct(A) 또는 1 : 2 adduct(AI)의 M-N 결합력이 감소되고 극성은 증대하므로 phenylisocyanate의 insertion이 용이해지고 금속 시료 자체의 안정성보다 trimer의 열역학적 안정성에 대한 의존도가 크기 때문에 중간체(AII)에서 유기 금속 시료가 이탈되며 trimer(II)를 생성하는 것으로 사료된다.

Sn 및 Pb 화합물의 반응에서 trimer 생성이 용이한 것도 전술한 바와같이 약한 M-N 결합과 큰 극성 때문에 phenylisocyanate의 계속적인 insertion이 용이해지고 따라서 b원자 고리인 trimer를 형성이 잘되는 것으로 본다.

또한 이들 반응에서 trimer의 생성비가 Sn과 Pb 화합물의 경우 거의 같으나 각 온도에서 결정을 생성하는 경우 시간이 Pb의 경우가 빨랐던 것은 Pb가 공유반경 및 원자간의 거리가 커서 치환기에 의한 Pb 원자의 차폐가 작게되고 또한 결합 energy가 작고 전기 음성도도 Si, Ge, Sn보다 크므로 Pb-X의 분극(polarity)과 분극율(polarizability)이 크고 따라서 반응성이 가장 클 것으로 예상되는 것과 일치한다. Table 1의 제VA족 유기금속 화합물은 150°C와 200°C의 고온에서만 (III)과 (VI)가 얻어졌으며 그 반응기구는 Scheme II의 Mechanism에 의해 설명될 수 있다. 즉 1 : 1 adduct(A')에 phenylisocyanate가 insertion된 후 CO₂와 유기금속 시료가 동시에 이탈되어 (III)이 생성되는 것으로 생각된다.

그리고 200°C때 Si 화합물에서 생성된(VI)는 Scheme III에서와 같은 Mechanism에 의해 고온에서 생성된 (III)이 금속 시료에 의해 (II)의 생성때와 같이(III)의 trimer(VI)를 생성하는 것으로 사료된다. 이상과 같은 고찰과 논리로 다음과 같은 종합 Scheme III를 작성하였다.

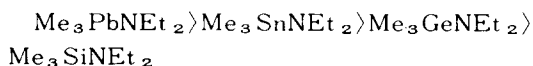
4. 결론

이상에서 논리된 바와같이 Si-N결합을 포함하는 유기금속 화합물(M-N)을 phenylisocyanate와 여러 온도에서 각각 반응시켰을 때 triphenylisocyanurate는 모든 금속시료의 각 온도에서 주생성물을 얻었고 또 모든 금속 시료의 150°C와 200°C에서 diphenylcarbodiimide를 얻었다.

특히 trimethylsilyldiethylamine은 20°C에서 NN'-diphenyluretidine - 2,4-dion과 200°C에서 1,3,5-triphengl-2,4,6-triphenyliminohexahydro-1,3,5-triazine을 trimer와 함께 얻었다.

또한 Si에서 Pb로 주기가 증가함에 따라 반응속도가 증대함을 볼 수 있었다.

결론적으로 제VA족 유기금속 화합물의 phenylisocyanate에 대한 반응성은 다음과 같다.



그리고 이들 금속시료에 반응 후에 정량적으로 회수되는 것으로 보아 촉매로서 작용 하였다.

5. REFERENCE

1. K. Itoh, I.K. Lee and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, 2007 (1969).
2. B.S. Seo and I.K. Lee, *J. Kor. Chem.*, 23, 111 (1979).
3. E.W. Abel and I.H. Sabherwal, *Ibid*, (A) 1105 (1968).
4. K. Itoh, K. Matsuzak and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C) 2709 (1968).
5. M.F. Lappert and B. Prokai, "Advances in Organometallic Chemistry", Academic Press Inc., Vol. 5, p. 225 (1967).
6. E.Y. Lukevits and M.G. Vorokov, "Organic Insertion Reactions of Group IV Elements", Consultant Bureau, New York (1966).
7. W.P. Neumann and K. Kuhlein, *Advan. Organometal. Chem.* 7, 244 (1968).
8. G.E. Coats, M.L. H. Green, P. Powell and K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry" Metum London, 1968, p. 122-130.
9. D.Y. Zhinkin, M.M. Morgonova, K.K. Popkov and K.A. Anarianov. *Dokl. Akad. Nourk SSSR*, 158, 641 (1914).
10. H.O. Prichard, H.A. Skinner, *Chem. Revs.*, 55, 745 (1955).
11. H. schmidbauer, *Angew. Chem.*, 77, 206 (1965)
12. E.W. Abel, R.P. Bush, C.R. Jenbins, T. Zobel, *Trans Faraday, Soc.*, 60, 1214 (1960).
13. K. Itoh, S. Sakai and Y. Ishii, *Chem. Commun.*, 36 (1967).
14. K. Itoh and Y. Ishii, *工化* 70, 935 (1967).
15. A.G. Davies. 石井・日化 18年会講演要指集 p.436, No. 23213 (1965).
16. W. Frink, *Chem. Ber.*, 97, 1433 (1964).
17. J.F. Klebe, J.B. Bush, Jr. and J.E. Lyons. *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 4400 (1964).
18. D.Y. Zhinkin, M.M. Morgunova, K.K. Popkov, K.A. Anarianov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 158, 641 (1914).
19. E.W. Abel and I.H. Sabherwal, *Ibid*, (A) 1105 (1968).
20. A.J. Bloodwarth and A.G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 6858 (1965).
21. Wannagat, "Advances in Inorganic Chemistry and Radio Chemistry" Vol. 6, 225 (1967).
22. K. Itoh, S. Sakai and Y. Ishii 日化 22年会(東京) No. 17214 (1969).
23. sauer, R.O. Rasek, R.H. J. *Amer. Chem. Soc.*, 68, 241 (1946).
24. K. Jones and M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 1944 (1965).
25. R.E. Bukies and L.A. Magrew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3852 (1966).
26. A.J. Bloodwarth and A.G. Pavis, *J. Org.* 6858 (1965).
27. B.S. Seo and I.K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 24, 393 (1980).
28. J. Stage and M. Lesbre, *C.R. Acad. Sci.*, 259, 4733 (1964).
29. R. Tsuzuki, Y. Iwakura., *J. Orga. Chem.*, 30, 2665 (1965).
30. R. West, R.H. Baney, and D. Powell, *J. Chem. Soc.*, 82, 6269 (1960).
31. R. West, R.H. Baney, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7, 297 (1958).

ABSTRACT

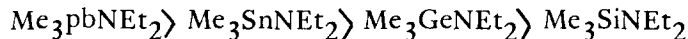
THE REACTIONS OF TRIMETHYLSILYL COMPOUNDS WITH PHENYLISOCYANATE.

Neung-An Lee

Pacific Chemical Ind. Co.,
Ltd., R & D Center

Reactions of trimethylsilyldiethylamine, trimethylgermyldiethylamine, trimethylstannyldiethylamine, and trimethylplumbyldiethylamine with phenylisocyanate were carried out at various temperatures for 4 days in sealed ampoules.

In these all reactions, triphenylisocyanurate which is cyclic trimer of phenylisocyanate was mainly produced at low temperature, and diphenylcarbodiimide was formed along with triphenylisocyanurate at high temperature, whereas, in the case of trimethylsilyldiethylamine, 1,3,5-triphenyl-1,2,4-tris(phenylimino)hexahydro-1,3,5-triazine and N,N'-diphenyluretidine-2,4-dione were given together with the compounds described above. The reactivity of group IVA organometalamines for phenylisocyanate were the following order.



These group IVA organometalamines were only acted as catalysts.