

Klaus-Dieter Kaufmann, Holger Bormann und Klaus Rühlmann  
Günter Engelhardt und Heinrich Kriegsmann

Über die Si–N-Bindung, XXIX<sup>1)</sup>

## Die Addition des optisch aktiven *N*-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-methylamins an Phenylisocyanat

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin und dem Institut für Physikalische Chemie der DAW zu Berlin

(Eingegangen am 22. September 1967)

Aus Phenylisocyanat und (–)-*N*-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-methylamin wird unter Si–N-Spaltung und Erhaltung der Konfiguration am Si-Atom (+)-*N*-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-*N'*-methyl-*N*-phenyl-harnstoff (**1b**) erhalten. In benzolischer Lösung kommt es durch intermolekularen Silylgruppenaustausch zu einer langsamen Racemisierung des optisch aktiven Silylharnstoffs (**1b**  $\rightleftharpoons$  **1a**). Solvolysen von **1b** mit Methanol und Dimethylamin verlaufen unter Umkehrung der Konfiguration. Mit einem Überschuß Phenylisocyanat reagiert **1b** unter N–H-Spaltung und Erhaltung der Konfiguration am Si-Atom weiter zu (–)-1-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-3-methyl-1.5-diphenyl-biuret (**3a**). Dessen Solvolysen mit Methanol und Dimethylamin verlaufen wie die analogen Umsetzungen der Silylamine und -harnstoffe unter Umkehrung der Konfiguration.

In den Rahmen unserer Untersuchungen über Reaktionen optisch aktiver Aminosilane<sup>2)</sup> sollten Verbindungen mit *N*-Silyl-amid-Struktur wegen der aktivierenden Wirkung der Carbonylgruppe in Nachbarschaft zur Si–N-Bindung einbezogen werden.

Die Umsetzung von Säureamiden mit Chlorsilanen in Gegenwart tertiärer Amine liefert bei der Verwendung von Trimethylchlorsilan *N*-Trimethylsilyl-amide in guten Ausbeuten<sup>3)</sup>. Das optisch aktive Chlorsilan R<sub>3</sub>Si\*Cl (R<sub>3</sub>Si\* = Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl-) reagierte jedoch – wohl aus sterischen Gründen – bei Raumtemperatur kaum und auch bei höheren Temperaturen nur unvollständig mit Acetamid, glatt dagegen mit Acetamidkalium. Jedoch konnte dabei nur optisch inaktives *N*-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-acetamid isoliert werden.



Vermutlich wurde das *N*-Silyl-acetamid durch die Anionen des Kaliumacetamids rasch racemisiert.

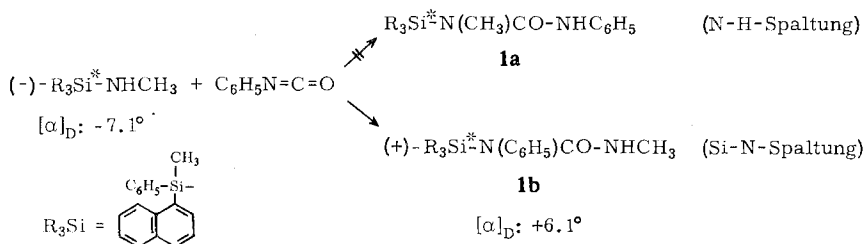
<sup>1)</sup> XXVIII. Mitteil.: E. Ettenhuber und K. Rühlmann, Chem. Ber. 101, 743 (1968).

<sup>2)</sup> K. D. Kaufmann, U. Mann und K. Rühlmann, Z. Chem. 5, 188 (1965).

<sup>3)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und H. Dickopp, Chem. Ber. 96, 1473 (1963).

Die Addition von Aminosilan an Keten war für unseren Zweck von vornherein nicht brauchbar, da sie unter Si—N-Spaltung ausschließlich zu  $\alpha$ -Silyl-carbonsäure-amiden führt<sup>4</sup>). Deshalb wurde schließlich die Darstellung von *N*-Silyl-harnstoffen durch Addition optisch aktiver Aminosilane an Isocyanat ausgewählt, um zu optisch aktiven *N*-Silyl-amid-Verbindungen zu kommen.

Die Addition von Aminosilanen an Isocyanate führt unter milden Bedingungen zu *N*-Silyl-harnstoffen, die durch N—H- oder Si—N-Spaltung des Aminosilans gebildet werden können<sup>5</sup>). Da bei den bisherigen Untersuchungen über die Addition sekundärer Silylamine an Isocyanate eine strukturabhängige bevorzugte Additionsrichtung nicht beobachtet wurde, konnte die Struktur des bei der Addition von  $R_3Si^*NHCH_3$  an Phenylisocyanat entstehenden Silylharnstoffs nicht vorausgesagt werden.



Die Umsetzung von  $(-)\text{-R}_3\text{Si}^*\text{NHCH}_3$  mit der äquivalenten Menge Phenylisocyanat in Äther verlief rasch und deutlich exotherm. Der *N*-Silyl-harnstoff wurde als farbloser, sehr hydrolyseempfindlicher Feststoff mit spezif. Drehung  $[\alpha]_D^{20}: +6.1^\circ$  (Benzol) isoliert. Bei der Hydrolyse entstand *N*-Methyl-*N'*-phenyl-harnstoff. Daraus kann jedoch nicht auf die Struktur des *N*-Silyl-harnstoffs geschlossen werden. Eine Entscheidung dieser Frage gestattete jedoch dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Im Falle einer N—H-Spaltung (**1a**) sollte das NCH<sub>3</sub>-Signal ein Singulett ergeben, während im Falle der Si—N-Spaltung (**1b**) durch Kopplung mit dem NH-Proton ein Dublett auftreten sollte. Tatsächlich zeigt das NMR-Spektrum einer benzolischen Lösung des *N*-Silyl-harnstoffs bei  $\tau = 7.83$  ein Dublett ( $J = 5$  Hz) für die N—CH<sub>3</sub>-Gruppe. Das Signal des NH-Protons liegt bei  $\tau = 6.06$  und zeigt trotz der durch das Quadrupolmoment des benachbarten <sup>14</sup>N-Kerns bedingten starken Verbreiterung noch deutlich die zu erwartende Quartettstruktur ( $J = 5$  Hz). Weiterhin wird bei  $\tau = 9.16$  das Signal der Si—CH<sub>3</sub>-Protonen beobachtet. Aus dem NMR-Spektrum kann somit eindeutig auf das Vorliegen einer NHCH<sub>3</sub>-Gruppe im entstandenen *N*-Silyl-harnstoff geschlossen werden, d. h. die Addition des optisch aktiven Methylaminosilans an Phenylisocyanat verläuft primär unter Si—N-Spaltung zum Harnstoff der Struktur **1b**.

In benzolischer Lösung unterliegt das optisch aktive **1b** bei Raumtemperatur einer langsamen Racemisierung, die durch Erhitzen stark beschleunigt wird. Im NMR-Spektrum von **1b** wurde nach mehrstündigem Stehenlassen das Auftreten zusätzlicher Signale bei  $\tau = 7.60$  und  $8.94$  beobachtet, die wir dem durch Silylgruppenwanderung gebildeten Harnstoff **1a** zuschreiben. Das erste Signal ist der N—CH<sub>3</sub>-Gruppe dieser Verbindung zuzuordnen, es zeigt erwartungsgemäß keine Dublettaufspaltung; das

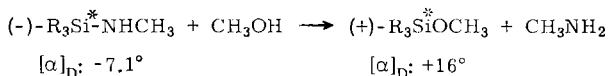
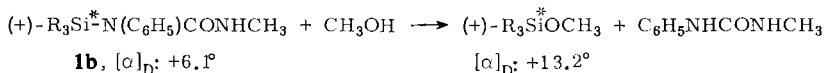
<sup>4</sup>) W. W. Limburg und H. W. Post, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 430 (1962).

<sup>5</sup>) J. F. Klebe, J. B. Bush jr. und J. E. Lyons, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4400 (1964).

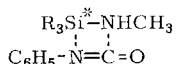
Signal bei  $\tau = 8.94$  entspricht der Si-CH<sub>3</sub>-Gruppe. Die beobachtete Racemisierung am Siliciumatom stützt die Annahme eines intermolekularen Silylgruppenaustausches (**1b**  $\rightleftharpoons$  **1a**), wie ihn *Klebe* und Mitarbb.<sup>5)</sup> beschrieben haben.

Über das Verhalten des optisch aktiven Silylharnstoffs in anderen Lösungsmitteln werden wir später berichten.

Die Methanolyse von (+)-**1b** ergab mit hoher Stereospezifität das gleiche positiv drehende Methoxysilan (+)-R<sub>3</sub>Si\*OCH<sub>3</sub> wie die Methanolyse des bei der Addition eingesetzten Aminosilans, wobei man für beide Reaktionen Umkehrung der Konfiguration entsprechend einem S<sub>N</sub>2-Si-Mechanismus annehmen muß<sup>6)</sup>.

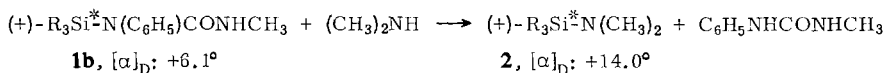


Daraus möchten wir schließen, daß die Addition des Aminosilans an Phenylisocyanat unter Konfigurationserhaltung am Si-Atom verläuft. Die Stereospezifität der Addition betrug dabei über 90%. Die Addition dürfte über eine Vierzentrenzwischenstufe im Sinne eines S<sub>N</sub>i-Si-Retentionsmechanismus<sup>7)</sup> verlaufen:



In mehreren Versuchsreihen hatten wir uns bemüht, über den stereochemischen Verlauf von Umaminierungsreaktionen mit optisch aktiven Aminosilanen Aufschluß zu gewinnen, jedoch stets nur Racemisierung beobachtet. Da es sich bei Umaminierungen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, wird die Racemisierung verständlich, wenn man für den Primärschritt Konfigurationsumkehrung annimmt. Da Aminolysen von *N*-Silylharnstoffen schon unter sehr milden Bedingungen und wegen der Schwerlöslichkeit des entstehenden Harnstoffs auch praktisch quantitativ verlaufen, bot sich hier eine neue Möglichkeit, den stereochemischen Verlauf von Umaminierungen zu untersuchen.

So wurde (+)-**1b** in Cyclohexan mit Dimethylamin umgesetzt. Neben dem ausgefallenen substituierten Harnstoff wurde aus der Lösung das (+)-Silylamin **2** isoliert.



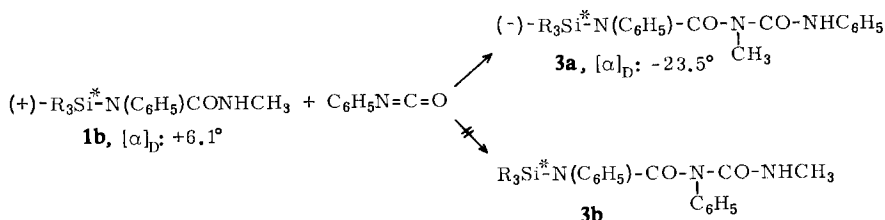
Entsprechend früheren Konfigurationszuordnungen<sup>8)</sup> gehört **2** zu der sich vom (+)-R<sub>3</sub>Si\*H ableitenden sterischen Reihe, das heißt, die Umaminierung muß unter Inversion der Konfiguration verlaufen sein. Die Stereospezifität der Reaktion betrug über 80%.

6) K. Rühlmann, K. D. Kaufmann und U. Mann, Z. Chem. **5**, 107 (1965).

7) L. H. Sommer, C. L. Frye und G. A. Parker, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3276 (1964).

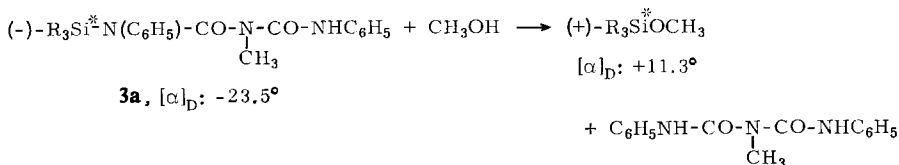
8) K. D. Kaufmann und K. Rühlmann, Z. Chem. **7**, 391 (1967).

An den optisch aktiven Silylharnstoff ließ sich noch ein zweites Mol. Phenylisocyanat addieren. Bei der in Äther durchgeführten Umsetzung des Methylaminosilans  $R_3Si^*NHCH_3$  mit zwei Äquivalenten Phenylisocyanat entstand über (+)-**1b** ein *N*-Silyl-biuret mit der Drehung  $[\alpha]_D^{20} : -23.5^\circ$  (Cyclohexan). Die Verbindung erwies sich als sehr feuchtigkeitsempfindlich. Wiederum kommen zwei Strukturen (**3a**, **3b**) in Betracht, je nachdem ob der *N*-Silyl-harnstoff unter Si—N- oder N—H-Spaltung addiert wurde.

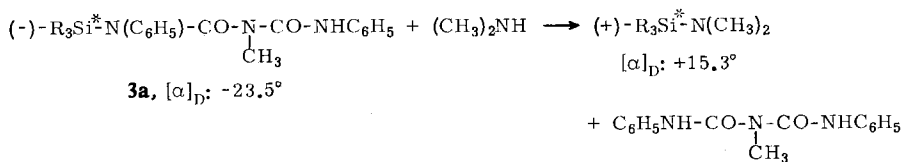


Durch Methanolyse des Silylbiurets entstand ein Methyl-diphenylbiuret, das mit dem von *Shinkin* und Mitarbb.<sup>9)</sup> beschriebenen symmetrischen 3-Methyl-1.5-diphenylbiuret identisch war. Danach erfolgte die Addition des zweiten Moleküls Phenylisocyanat unter N—H-Spaltung zur Struktur **3a**.

Da bei diesem Additionsschritt keine Bindungen des optisch aktiven Zentrums angegriffen werden, sollten die entsprechenden Methanolyse- und Aminolyse-Reaktionen den gleichen stereochemischen Verlauf zeigen wie beim *N*-Silyl-harnstoff. In der Tat ergab die Methanolyse von (–)-**3a** in Äther neben dem substituierten Biuret ein Methoxysilan mit der Drehung  $[\alpha]_D^{20} : +11.3^\circ$  entsprechend einer Konfigurationsumkehrung am Si-Atom mit einer Stereospezifität von 85%.



Bei der Aminolyse mit Dimethylamin entstand in der gleichen Weise das Dimethylaminosilan  $R_3Si^*N(CH_3)_2$ ,  $[\alpha]_D^{20} : +15.3^\circ$ , das mit einer Stereospezifität von 83% wiederum unter Konfigurationsumkehr am Si-Atom gebildet wurde.



<sup>9)</sup> D. J. *Shinkin*, M. M. *Morgunova* und K. K. *Popkow*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **158**, 641 (1964), C. A. **62**, 583 (1965).

## Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden in benzolischer Lösung mit einem Gerät JNM-3H-60 der Fa. JEOL/Tokio aufgenommen (Tetramethylsilan als interner Standard). Meßgenauigkeit  $\pm 0.05$  ppm.

(+)-*N*-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-*N'*-methyl-*N*-phenyl-harnstoff (**1b**): Eine Lösung von 0.955 g (8.0 mMol) Phenylisocyanat in 50 ccm Äther wurde unter Rühren zu 2.22 g (8.0 mMol) (-)-*N*-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-methylamin in 20 ccm Äther getropft. Nach 10 Min. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es blieb ein farbloser Feststoff zurück, der in Benzol und Äther gut, in Pentan nur wenig löslich war. Ausb. 3.15 g (98%), Schmp. 47–51°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +6.1° ( $c = 13.0$  in Benzol).

$C_{25}H_{24}N_2O_2Si$  (396.3) Ber. C 75.70 H 6.14 N 7.07 Gef. C 75.45 H 6.23 N 6.84

*Methanolyse von 1b*: Zu 0.5 g (1.8 mMol) **1b** in 20 ccm Äther wurden 10 Tropfen Methanol gegeben. Nach 30 Min. wurde der ausgefallene *N*-Methyl-*N'*-phenyl-harnstoff, Schmp. 149–150° (Benzol), abfiltriert. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 10 ccm Pentan versetzt, nochmals filtriert und dann auf 2 ccm eingeeengt. Bei –15° kristallisierten 0.26 g (74%) (+)-Methoxy-methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silan, Schmp. 63–64° (Pentan),  $[\alpha]_D^{20}$ : +13.2° ( $c = 15.5$  in Cyclohexan), aus.

*Aminolyse von 1b mit Dimethylamin*: 1.0 g (2.5 mMol) **1b** wurden in 10 ccm Cyclohexan mit einigen Tropfen Dimethylamin versetzt. Nach 12 Stdn. wurde der ausgefallene *N*-Methyl-*N'*-phenyl-harnstoff, Schmp. 149–150° (Benzol), abfiltriert, das Filtrat i. Vak. abgedampft, das zurückbleibende Öl in 2 ccm Pentan aufgenommen und auf –15° gekühlt. Dabei kristallisierten 0.47 g (64%) (+)-*N*-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-dimethylamin (**2**), Schmp. 89–90° (Pentan),  $[\alpha]_D^{20}$ : +14.0° ( $c = 5.35$  in Cyclohexan), aus.

(-)-1-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-3-methyl-1.5-diphenyl-biuret (**3a**): Zu einer Lösung von 1.0 g (3.6 mMol) (-)- $R_3Si \cdot NHCH_3$  in 50 ccm Äther wurden unter Rühren 0.86 g (7.2 mMol) Phenylisocyanat in 25 ccm Äther getropft. Nach 12 Stdn. destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und isolierte 1.8 g **3a**. Schmp. 46–48°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –23.5° ( $c = 14.0$  in Cyclohexan), gut löslich in Äther und Benzol, löslich in Cyclohexan, jedoch wenig löslich in Pentan.

$C_{32}H_{29}N_3O_2Si$  (515.3) Ber. C 74.52 H 5.67 N 8.15 Gef. C 75.20 H 5.82 N 8.68

*Methanolyse von 3a*: Zu 0.516 g (1.0 mMol) **3a** in 25 ccm Äther wurden ca. 10 Tropfen Methanol gegeben. Nach einigen Min. destillierte man die Hälfte des Lösungsmittels ab und gab 20 ccm Pentan zu. Dabei schied sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit durchkristallisierte. Aus Cyclohexan 0.21 g (78%) 3-Methyl-1.5-diphenyl-biuret, Schmp. 94–97° (Lit.<sup>9)</sup>: 95–96°, 1-Methyl-3.5-diphenyl-biuret<sup>10)</sup>: 145–146°).

$C_{35}H_{35}N_3O_2$  (269.1) Ber. C 66.88 H 5.62 N 15.61 Gef. C 66.81 H 5.82 N 15.30

Man destillierte vom Filtrat i. Vak. das Lösungsmittel ab, gab 20 ccm Pentan zu, filtrierte nochmals und konzentrierte dann die Lösung auf 2 ccm. Bei –15° kristallisierten daraus 0.20 g (72%) (+)-Methoxy-methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silan, Schmp. 63–64° (Pentan),  $[\alpha]_D^{20}$ : +11.3° ( $c = 5.32$  in Cyclohexan).

$C_{18}H_{18}OSi$  (278.2) Ber. C 77.63 H 6.51 Gef. C 77.43 H 6.12

<sup>10)</sup> J. C. Raiford und H. B. Freyermuth, J. org. Chemistry **8**, 230 (1943).

*Aminolyse von 3a mit Dimethylamin:* 1.54 g (3 mMol) **3a** wurden in 10 ccm Cyclohexan gelöst, mit einem geringen Überschuß *Dimethylamin* versetzt und, wie bei der Methanolyse beschrieben, aufgearbeitet:

*3-Methyl-1.5-diphenyl-biuret:* Schmp. 94—97° (Lit.<sup>9)</sup>: 95—96°, Ausb. 0.61 g (76%).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (269.1) Ber. C 66.88 H 5.62 N 15.61 Gef. C 66.96 H 5.67 N 15.77

*(+)-N-[Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthyl-silyl]-dimethylamin:* Schmp. 88—90°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +15.3° ( $c = 6.40$  in Cyclohexan), Ausb. 0.59 g (68%).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>NSi (291.3) Ber. C 78.28 H 7.26 N 4.81 Gef. C 78.21 H 6.75 N 4.51

[422/67]