

ÜBER DIE Si-N-BINDUNG XXXII*. DIE ADDITION OPTISCH AKTIVER AMINOSILANE AN PHENYL- ISOCYANAT UND PHENYLISOTHIOCYANAT

K. D. KAUFMANN, H. BORMANN UND K. RÜHLMANN

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (D.D.R.)

G. ENGELHARDT UND H. KRIEGSMANN

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen den 19. Februar 1970)

SUMMARY

The optically active aminosilanes (–)-*N*-(methylphenyl-1-naphthylsilyl)-methylamine and -dimethylamine react with phenyl isocyanate or phenyl isothiocyanate to form the corresponding silylureas or silylthioureas with retention of the configuration at the Si atom.

Solvolysis of the silylureas and the silylthioureas with water or methanol and of the silylureas with amines or acids occurs with inversion of the configuration, as was the case in the analogous reactions of silylamines.

N-Silylureas do not react with the halides of aromatic acids, whereas the Si–N bond of (–)-*N*-(methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N'*-methyl-*N*-phenylthiourea is cleaved by 2,4-dinitrobenzoyl chloride with retention of the configuration.

ZUSAMMENFASSUNG

Die optisch aktiven Aminosilane (–)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilylmethylamin und -dimethylamin geben mit Phenylisocyanat und Phenylisothiocyantat unter Erhaltung der Konfiguration am Si-Atom die entsprechenden Silylharnstoffe bzw. Silylthioharnstoffe. Die Solvolyse der Silylharnstoffe und -thioharnstoffe mit Wasser oder Methanol und der Silylharnstoffe mit Aminen oder Säuren verlaufen wie die analogen Umsetzungen der Aminosilane unter Umkehr der Konfiguration.

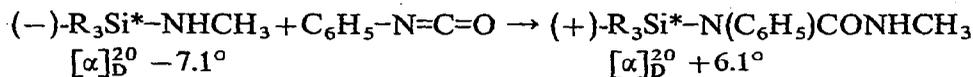
Die *N*-Silylharnstoffe reagieren nicht mit aromatischen Säurehalogeniden, während (–)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N'*-methyl-*N*-phenylthioharnstoff durch 2,4-Dinitrobenzoylchlorid unter Erhaltung der Konfiguration an der Si–N-Bindung gespalten wird.

EINLEITUNG

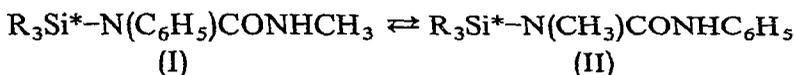
In einer früheren Mitteilung² haben wir über die Addition des optisch aktiven (–)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)methylamins and Phenylisocyanat berichtet.

* Für XXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Dabei hatten wir gefunden, dass die Addition unter Si-N-Spaltung und Erhaltung der Konfiguration am Siliciumatom zu (+)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N'*-methyl-*N*-phenylharnstoff (I) führt.



Der Silylharnstoff (I) unterliegt in Benzol einer langsam und in THF einer rasch verlaufenden Racemisierung, die wir auf Grund von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen einem intermolekularen Silylgruppenaustausch zuschrieben².

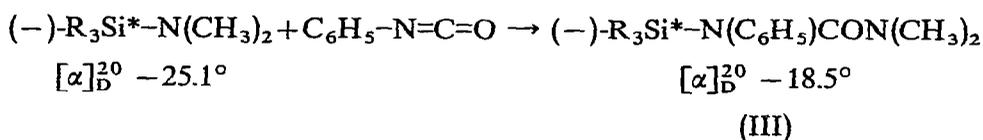


Zur Vertiefung der Kenntnisse über die Reaktionen an Si-N-Bindungen haben wir unsere Untersuchungen nun auf Silylharnstoffe aus tertiären Aminosilanen und auf Silylthioharnstoffe ausgedehnt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(-)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N',N'*-dimethyl-*N*-phenylharnstoff(III)

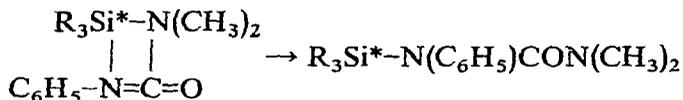
Der Silylharnstoff (III) konnte durch 30 Min Rühren von (-)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)dimethylamin und Phenylisocyanat in Äther in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen werden.



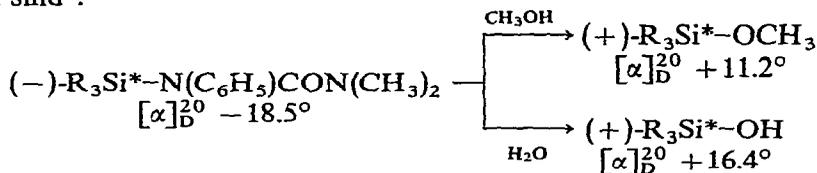
(III) zeigt einen Erweichungspunkt bei etwa 30° und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} - 18.5^\circ$ (Benzol, $c = 12.4$).

Racemisierung. Infolge des Fehlens der Möglichkeit zu einem Silylgruppen-Protonen-Austausch sollte sich (III) als konfigurationsstabil erweisen. Tatsächlich racemisierte dieser *N*-Silylharnstoff in Benzol und auch in THF selbst bei längerem Erwärmen auf 60° nicht und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit den Signalen für die Si-CH₃-Protonen bei τ 9.06 und für die N-CH₃-Protonen bei τ 7.64 zeigte keine Veränderungen.

Strukturzuordnung. Analog zur Addition des $R_3Si^*-NHCH_3$ an Phenylisocyanat durften wir erwarten, dass auch die Bildung des *N*-Silylharnstoffs (III) aus $R_3Si^*N(CH_3)_2$ und Phenylisocyanat eine 4-Zentren-Si-N-Addition mit Konfigurationserhaltung am Siliciumatom einschliesst.

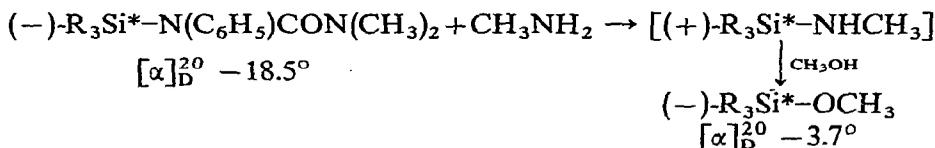


Methanolyse und Hydrolyse von (–)-(III) führten entsprechend zum Methoxysilan, $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$, bzw. Silanol, $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OH}$, der gleichen Konfigurationsreihe, wie sie aus dem addierten (–)-Silyldimethylamin durch Methanolyse bzw. Hydrolyse zu erhalten sind³.



Da für Solvolysen optisch aktiver Si-N-Verbindungen bisher stets eine Konfigurationsumkehr gefunden wurde, kann durch diese Reaktionen die Annahme einer Konfigurationserhaltung im Additionsschritt gestützt werden.

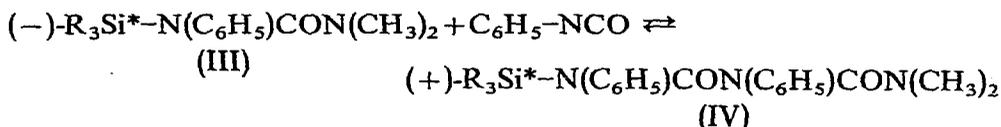
Aminolyse. Die Aminolyse des *N*-Silylharnstoffs (+)-(I) mit Dimethylamin ergab unter Umkehr der Konfiguration das rechtsdrehende *N*-Dimethylaminosilan². Der *N*-Silylharnstoff (–)-(III) reagierte, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht mit Dimethylamin. Dagegen gelang die Aminolyse mit Methylamin schnell und quantitativ. Da es jedoch nicht möglich war, das entstandene Aminosilan kristallin zu isolieren, haben wir sofort Methanol zugesetzt und das (–)-Methoxysilan isoliert.



Aus der Überlegung, dass (–)-(III) bei der Methanolyse (+)- $\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$ gibt, folgt, dass die Aminolyse auch hier unter Konfigurationsumkehr verlaufen sein muss.

(+)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N*-phenyl-*N'*-phenyl-*N''*-dimethylbiuret (IV)

Setzt man dem *N*-Silylharnstoff (–)-(III) ein weiteres Mol Phenylisocyanat in Benzol zu, so steigt der Drehwert der Lösung bei Raumtemperatur langsam an und erreicht nach etwa drei Tagen einen konstanten Endwert bei $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 24.8^\circ$ (Benzol). Erwärmt man die Reaktionslösung auf 40–60°, so sinkt die Drehung sehr schnell und steigt nach dem Abkühlen langsam wieder auf den ursprünglichen Wert an. Diesen Vorgang kann man ohne nennenswerte Racemisierungserscheinungen mehrmals wiederholen. Spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass bei der Addition von (III) an Phenylisocyanat die Bildung eines Silylbiurets erfolgt, das in einem stark temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem Silylharnstoff und dem Isocyanat vorliegt.

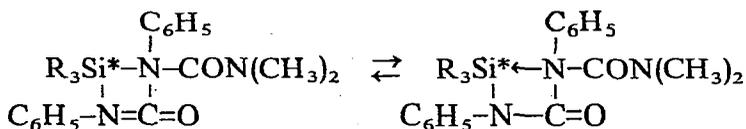


So nimmt im IR-Spektrum eines äquimolaren Gemisches von (–)-(III) und Phenylisocyanat in Benzol die Isocyanatbande bei 2270 cm^{-1} parallel mit der Veränderung der Drehung in der Intensität langsam ab, tritt aber nach Erwärmen des Reaktionsgemisches sofort wieder verstärkt auf.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt unmittelbar nach dem Zusammengeben von (–)-(III) und Phenylisocyanat bei 20° stark das N-CH_3 -Signal (τ 7.64) und das Si-CH_3 -Signal (τ 9.06) des *N*-Silylharnstoffs (–)-(III). Daneben erscheint ein relativ schwaches Signal bei τ 8.04, das den N-CH_3 -Protonen des Silylbiurets zuzuordnen ist. Dieser Peak vergrössert sich mit der Zeit im gleichen Verhältnis, wie der der N-CH_3 -Protonen des Harnstoffs abnimmt. Nach 2 Stunden hat der Biuret- N-CH_3 -Peak etwa die vierfache Grösse des Harnstoff- N-CH_3 -Peaks. Das Signal der Si-CH_3 -Protonen des Biurets fällt mit dem des Silylharnstoffs zusammen und kann demzufolge nicht getrennt beobachtet werden. Eine Aufspaltung der Si-CH_3 -Signale erfolgt erst bei höherer Temperatur ($+50^\circ$), bei der das Si-CH_3 -Signal des Silylbiurets bei τ 8.98, das des Silylharnstoffs bei τ 9.06 beobachtet wird. Das Intensitätsverhältnis beider Signale beträgt bei 50° etwa $1/4$, das gleiche Verhältnis wird für die N-CH_3 -Signale von Biuret und Harnstoff festgestellt. Beim Abkühlen verschiebt sich das Si-CH_3 -Signal des Biurets leicht nach höherem Feld und fällt bei Normaltemperatur mit dem Si-CH_3 -Harnstoff-Signal zusammen. Die beobachtete Verschiebung des Biuret-Signals beruht offensichtlich auf einem reinen Temperatureffekt und ist unabhängig von der bedeutend langsamer verlaufenden Gleichgewichtseinstellung zwischen (III) und (IV).

Die thermische Instabilität bestimmter *N*-Silylbiuret-Verbindungen wurde schon früher von Fink beobachtet⁴. Er berichtete dass sich einige von ihm dargestellte *N*-Silylbiurete des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N(R')CON(R'')CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{Alkyl}$ oder Phenyl, nicht isolieren liessen, da sie sich beim Destillieren im Umkehrung der Bildungsgleichung in die Ausgangsstoffe zersetzen.

Wir nehmen an, dass die Bildung des *N*-Silylbiurets (IV) wiederum durch eine cyclische Si-N -Addition unter Konfigurationserhaltung am Silicium erfolgt, und danach auch für die reversible Abspaltung des Isocyanats Konfigurationserhaltung angenommen werden kann.



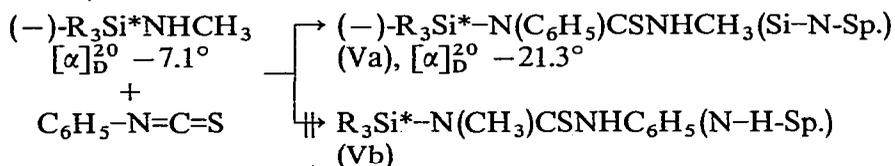
Alle Versuche, das *N*-Silylbiuret (IV) in Substanz zu isolieren, schlugen fehl. Auch die Bemühungen, aus dem Gleichgewichtsgemisch bei 20° durch Solvolysereaktionen die relative Konfiguration des *N*-Silylbiurets (IV) zuzuordnen, gelangen nicht. So fanden wir, dass mit Methanol offenbar nur der im Gleichgewicht befindliche Silylharnstoff reagiert und nicht das Silylbiuret. Unter ständiger Verschiebung des Gleichgewichtes entstand neben $(+)-\text{R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 11.4^\circ$ (Cyclohexan) nur *N*-Phenyl-*N',N'*-dimethylharnstoff und kein Biuret. Die höhere Beständigkeit des *N*-Silylbiurets in Solvolysereaktionen gegenüber den *N*-Silylharnstoffen wurde auch von Fink⁴ beschrieben.

(-)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N'*-methyl-*N*-phenylthioharnstoff(Va)

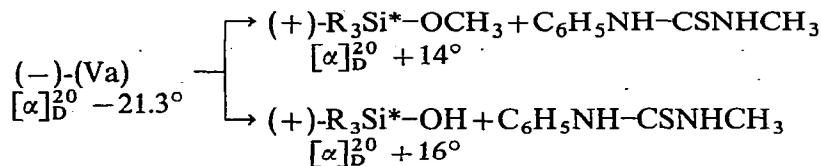
Darstellung. Aminosilane addieren sich an Phenylisothiocyanat zu *N*-Silylthioharnstoffen. Sowohl bei sekundären als auch bei tertiären Aminosilanen wurde eine Addition an die C=N-Doppelbindung des Isothiocyanats unter Spaltung der Si-N-Bindung beobachtet, bzw. diskutiert^{5,6,7}, obwohl eine Addition an die C=S-Bindung zu *S*-Silyl-isoharnstoffen grundsätzlich nicht auszuschliessen ist. So haben Itoh und Mitarb. diese Möglichkeit für die bei 150° ablaufende Addition *N*-alkylierter Silazane an Phenylisothiocyanat in Betracht gezogen⁸. Wir fanden jedoch keine Hinweise auf eine C=S-Addition.

Die Additionen der optisch aktiven Aminosilane an Phenylisothiocyanat verlaufen langsamer als die entsprechenden Additionen an Phenylisocyanat. So benötigt die vollständige Addition von (-)-R₃Si**NHCH*₃ an Phenylisothiocyanat in Benzol bei Raumtemperatur etwa 6 Tage. Dabei entsteht ein Silylthioharnstoff mit der Drehung [α]_D²⁰ -21.3° (Benzol), der sich in Benzol und THF überraschend als völlig racemisierungsbeständig erwies.

Strukturzuordnung. Die beschriebene Addition kann entweder unter Si-N- oder unter N-H-Spaltung vor sich gehen.



Eine Entscheidung zugunsten der Struktur (Va) gestattet das ¹H-NMR-Spektrum, in dem neben dem Singulett der Si-CH₃-Protonen bei τ 8.85 ein Dublett bei τ 7.45 (*J* ~ 3–5 Hz) auftritt, das den NHCH₃-Protonen zugeordnet werden muss. Weiterhin wird bei τ 4.7 das stark verbreiterte Signal des N-H-Protons beobachtet. Damit kann für die Addition des optisch aktiven *N*-Silylmethylamins an Phenylisothiocyanat der gleiche Mechanismus angenommen werden, wie für die Addition an Phenylisocyanat, die ebenfalls unter Si-N-Spaltung verläuft². Die Methanolyse bzw. Hydrolyse von (-)-(Va) ergab mit jeweils hoher Stereospezifität positiv drehendes Methoxysilan, (+)-R₃Si**OCH*₃ bzw. Silanol, (+)-R₃Si**OH*, d.h. die gleichen Produkte, die auch bei der Methanolyse bzw. Hydrolyse des zur Addition eingesetzten Methylaminosilans, (-)-R₃Si**NHCH*₃, erhalten werden.

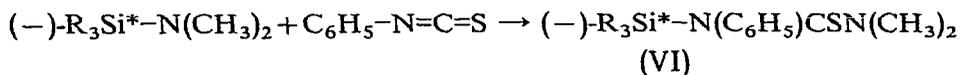


Wir dürfen also die Schlussfolgerung ziehen, dass die Addition des optisch aktiven *N*-Methylaminosilans an Phenylisothiocyanat ebenfalls unter Konfigurationserhaltung am Siliciumatom über einen 4-Zentren-Mechanismus verläuft.

(-)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N',N'*-dimethyl-*N*-phenylthioharnstoff(VI)

Die Addition des optisch aktiven *N*-Dimethylaminosilans, (-)-R₃Si**N(CH*₃)₂,

an Phenylisothiocyanat in Benzol erfolgt bei Raumtemperatur noch wesentlich langsamer als die entsprechende Addition von $(-)\text{-R}_3\text{Si}^*\text{NHCH}_3$. Aus dem Reaktionsgemisch gewinnt man nach 10-tägigem Stehen einen glasigen Feststoff mit der recht hohen Drehung $[\alpha]_D^{20} - 118^\circ$ (Cyclohexan).



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol zeigt jedoch, dass das Reaktionsprodukt neben dem erwarteten *N*-Silylthioharnstoff (VI) etwa 10% an dem eingesetzten *N*-Dimethylaminosilan enthält, was offenbar der Gleichgewichtszusammensetzung bei Raumtemperatur entspricht. Auch durch einen Überschuss an Phenylisothiocyanat konnte bei Raumtemperatur kein reiner Thioharnstoff (VI) gewonnen werden. Durch Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht auf die Seite der Ausgangsprodukte verschoben. Der isolierte, nicht völlig reine, *N*-Silylthioharnstoff (VI) gibt bei der Methanolyse und Hydrolyse mit hohen stereochemischen Ausbeuten positiv drehendes Methoxysilan, $(+)\text{-R}_3\text{Si}^*\text{OCH}_3$, bzw. Silanol, $(+)\text{-R}_3\text{Si}^*\text{OH}$, neben *N*-Phenyl-*N',N'*-dimethylthioharnstoff. Daraus kann man folgern, dass auch die Bildung von (VI) aus Aminosilan und Phenylisothiocyanat Konfigurationserhaltung am Siliciumatom einschliesst.

Vergleich der Reaktionsfähigkeiten von N-Silylharnstoffen und N-Silylthioharnstoffen

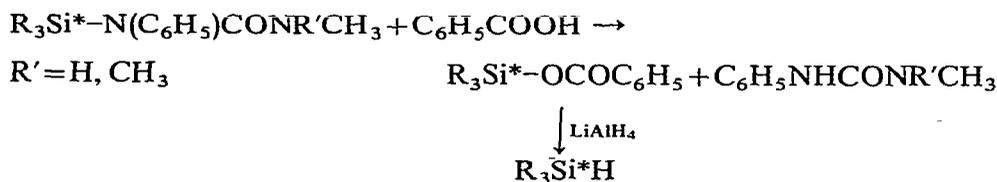
Solvolyse. Die Hydrolysen und Methanolysen der Silylthioharnstoffe verliefen langsamer als die der entsprechenden *N*-Silylharnstoffe. Eine Aminolyse der Silylthioharnstoffe konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Offenbar ist die direkte nucleophile Substitution von *N*-Thioacylaminosilanen gegenüber der von *N*-Acylaminosilanen erschwert, weil im Falle des Thioamidations eine energiereichere Gruppe abgespalten werden muss.

Andererseits sind jedoch auch die Thioacylaminosilane am Stickstoff noch nicht basisch genug, um den normalen Substitutionsmechanismus der Aminosilane mit vorgelagertem Protonierungsgleichgewicht zu ermöglichen.

Daraus wird verständlich, dass der Silylthioharnstoff $(-)\text{-}(\text{Va})$ weitgehend racemierungsbeständig ist, denn die Silyl-Protonen-Austauschreaktion sollte nach einem der Aminolyse ähnlichen Mechanismus verlaufen. Alle beschriebenen *N*-Silylharnstoffe und *N*-Silylthioharnstoffe racemisieren in reinem Acetonitril, jedoch im Gegensatz zu den Aminosilanen³ ausserordentlich langsam.

Umsetzungen mit Säuren. Setzt man *N*-substituierte Aminosilane mit Carbonsäuren um und arbeitet in gewöhnlicher Weise auf, so kann man nur racemische Acyloxysilane isolieren. Sommer⁹ gelang es jedoch, durch sofortige Umsetzung der Acyloxysilane mit LiAlH_4 optisch aktives $\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$ zu erhalten. Er konnte dabei zeigen, dass die Stereochemie der Umsetzungen der Aminosilane mit Säuren in inerten Lösungsmitteln wie Pentan stark von den sterischen Verhältnissen bei Reagens und Substrat abhängt.

Wir haben nun in der von Sommer beschriebenen Weise optisch aktive Aminosilane und *N*-Silylharnstoffe der gleichen Konfigurationsreihe in Pentan mit Benzoesäure umgesetzt, nach 2 Minuten mit LiAlH_4 reduziert und das $\text{R}_3\text{Si}^*\text{H}$ isoliert. In allen Fällen erhielten wir dabei ein $(-)\text{-R}_3\text{Si}^*\text{H}$.



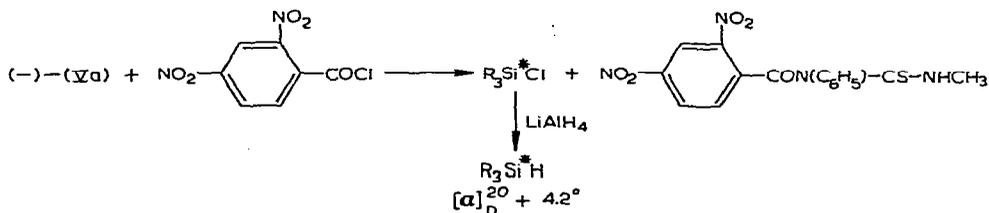
Entsprechend früheren Zuordnungen^{2,3} besitzen die von uns eingesetzten Aminosilane und Silylharnstoffe die $(-)-R_3Si^*H$ -Konfiguration. Da der Reduktion der Acyloxysilane mit $LiAlH_4$ Inversion der Konfiguration zugeordnet wurde¹⁰, verlaufen unsere Umsetzungen mit Benzoesäure einheitlich unter Inversion der Konfiguration am Silicium-Atom. Tabelle 1 gibt über die Stereospezifitäten Auskunft.

TABELLE 1

	Reagens	Produkt	$[\alpha]_D^{20}$ (°)	Stereo- spezifität (% Inversion)
$(-)-R_3Si^*-NHCH_3$	C_6H_5COOH	$(-)-R_3Si^*H$	-13.5	71
$(-)-R_3Si^*-N(CH_3)_2$	C_6H_5COOH	$(-)-R_3Si^*H$	-7.0	64
$(+)-R_3Si^*-N(C_6H_5)CONHCH_3$	C_6H_5COOH	$(-)-R_3Si^*H$	-6.1	59
$(-)-R_3Si^*-N(C_6H_5)CON(CH_3)_2$	C_6H_5COOH	$(-)-R_3Si^*H$	-10.0	69 ^a
$(-)-R_3Si^*-N(C_6H_5)CON(CH_3)_2$	HCl	$(-)-R_3Si^*H$	-12.8	69

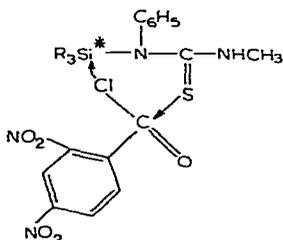
Umsetzungen mit Säurehalogeniden. Aminosilane reagieren mit Säurehalogeniden unter Inversion der Konfiguration am Siliciumatom zu Halogensilanen und Säureamiden³. Wir mussten jedoch feststellen, dass unsere optisch aktiven *N*-Silylharnstoffe in Benzol nicht mit *p*-Nitrobenzoylchlorid reagierten. In jedem Falle wurden die Reagenzien zurückgewonnen, dabei waren die Silylharnstoffe, auch der sonst in Benzol racemisierungsbeständige *N*-Silylharnstoff $(-)$ -(III), racemisiert. Das die Silylgruppe tragende Stickstoffatom des Silylharnstoffs ist offenbar zu wenig basisch, um den Primärangriff auf das Carbonylkohlenstoffatom des Säurehalogenids einzuleiten, sodass es hier bei den zusätzlich bestehenden grossen sterischen Anforderungen zu keiner Reaktion kommt. Die Racemisierung der Ausgangsprodukte während der langen Reaktionszeiten ist vermutlich eine Folge des Angriffs von HCl, die aus dem Säurehalogenid in Spuren entsteht.

Im Gegensatz zu den *N*-Silylharnstoffen reagierte der Silylthioharnstoff $(-)$ -(Va) in Benzol momentan mit 2,4-Dinitrobenzoylchlorid. Sofortige Reduktion mit $LiAlH_4$ gab ein positiv drehendes R_3Si^*H und den entsprechenden *N*-Acylothioharnstoff.



Da dem *N*-Silylthioharnstoff (–)-(Va) die (–)- R_3Si^*H -Konfiguration zugeordnet wurde, bedeutet die Reaktionsfolge insgesamt eine Konfigurationsumkehr. Für die Reduktion des optisch aktiven Chlorsilans mit $LiAlH_4$ ist die Inversion der Konfiguration nachgewiesen worden¹¹, sodass wir hier den ersten Fall einer Si–N-Spaltung durch Säurehalogenide unter Konfigurationserhaltung haben.

Die im Vergleich zum Silylharnstoff sehr glatte Umsetzung des Silylthioharnstoffs (Va) deutet bereits auf einen anderen Mechanismus hin. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass die Reaktion über einen cyclischen Übergangszustand unter nucleophilem Angriff des Schwefels auf das Carbonylkohlenstoffatom verläuft, wobei sich der primär entstehende *S*-Acylthioharnstoff schnell zum *N*-Acylharnstoff isomerisiert.



EXPERIMENTELLES

Die NMR-Spektren wurden in benzolischer Lösung mit einem 60 MHz-NMR-Spektrometer vom Typ JNM-3H-60 der Fa. JEOL/Tokio aufgenommen (Tetramethylsilan als interner Standard). Messgenauigkeit ± 0.05 ppm.

(–)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N*′, *N*′-dimethyl-*N*-phenylharnstoff (III)

Darstellung. 3.42 g (11.7 mMol) (–)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)dimethylamin wurden in 10 ml Äther gelöst und dazu unter Rühren 1.4 g (11.7 mMol) Phenylisocyanat, gelöst in 10 ml Äther, getropft. Nach 30 Min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieb ein farbloser, glasiger Feststoff zurück, der in Benzol und Äther gut, in Pentan wenig löslich war. Ausbeute 4.70 g (98%). Die Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweichte etwa bei 30°. (Gef.: C, 75.80; H, 6.46; N, 6.89. $C_{26}H_{26}N_2OSi$ ber.: C, 76.04; H, 6.39; N, 6.83%). $[\alpha]_D^{20} - 18.5^\circ$ (Benzol, $c = 11.4$); $[\alpha]_D^{20} - 24.8^\circ$ (THF, $c = 13.0$).

Methanolyse. Zu 0.60 g (1.5 mMol) (III) in 10 ml Benzol wurden 10 Tropfen Methanol gegeben. Nach Zugabe von 20 ml Pentan wurde der ausgefallene *N*′, *N*′-Dimethyl-*N*-phenylharnstoff, Schmp. 132° (Cyclohexan), abfiltriert. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen, nochmals filtriert und auf 2 ml eingengt. Bei –15° kristallisierten 0.15 g (+)-Methylphenyl-1-naphthylmethoxysilan aus, Schmp. 63–64° (Pentan). $[\alpha]_D^{20} + 11.2^\circ$ (Cyclohexan, $c = 6.5$).

Hydrolyse. 0.20 g (0.50 mMol) (III) wurden in 2 ml THF gelöst und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 ml Pentan aufgenommen und der ausgefallene *N*′, *N*′-Dimethyl-*N*-phenylharnstoff, Schmp. 132° (Cyclohexan), abfiltriert. Vom Filtrat wurde das Pentan im

Vakuum abgezogen. Es blieben 0.1 g eines farblosen Öles zurück. R_3Si^*OH , $[\alpha]_D^{20} + 16.4^\circ$ (Cyclohexan, $c = 6.8$).

Aminolyse mit Methylamin. Zu einer Lösung von 1.33 g (3.25 mMol) (III) in 10 ml Cyclohexan wurden einige Tropfen Methylamin gegeben. Der sofort ausfallende *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylharnstoff, Schmp. 132° (Cyclohexan) wurde abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel entfernt, wiederum filtriert und der Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt. Nach einigem Stehen wurde erneut filtriert, die Lösung dann auf 2 ml eingeeengt. Da aus der Lösung kein Produkt kristallisierte, wurde mit etwas Methanol versetzt. Bei -15° kristallisierten 0.45 g (+)-Methylphenyl-1-naphthylmethoxysilan aus, Schmp. 63° (Pentan). $[\alpha]_D^{20} - 3.7^\circ$ (Cyclohexan).

(-)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N'*-methyl-*N*-phenylthioharnstoff (Va)

Darstellung. 3.18 g (11.5 mMol) (-)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)methylamin und 1.55 g (11.5 mMol) Phenylisothiocyanat wurden in 10 ml Benzol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 20 ml Pentan zugegeben. Es kristallisierte ein farbloser Feststoff aus, Schmp. $126-128^\circ$ (Benzol/Cyclohexan), Ausbeute 3.5 g (74%). (Gef.: C, 72.86; H, 5.63; N, 7.17. $C_{25}H_{24}N_2SSi$ ber.: C, 72.76; H, 5.87; N, 6.79%) $[\alpha]_D^{20} - 21.3^\circ$ (Benzol, $c = 10.3$); $[\alpha]_D^{20} - 27.8^\circ$ (THF, $c = 15.5$).

Methanolyse. 0.28 g (0.68 mMol) (Va) wurden in 5 ml Benzol gelöst und mit einigen Tropfen Methanol versetzt. Dann wurde 2 Stunden stehengelassen und anschließend in der üblichen Weise aufgearbeitet. *N*-Methylphenylthioharnstoff, Schmp. $112-113^\circ$ (Cyclohexan) und (+)-Methylphenyl-1-naphthylmethoxysilan, Schmp. $63-64^\circ$ (Pentan). $[\alpha]_D^{20} + 14^\circ$ (Cyclohexan, $c = 4.0$) wurden isoliert.

Hydrolyse. 0.28 g (0.68 mMol) (Va) wurden in 2 ml THF gelöst und mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach etwa 3 Stunden wurde aufgearbeitet. Dabei wurden isoliert 0.93 g *N*-Methyl-*N'*-phenylthioharnstoff, Schmp. $112-113^\circ$ und 0.130 g (+)-Methylphenyl-1-naphthylsilanol, $[\alpha]_D^{20} + 18.3^\circ$ (Cyclohexan, $c = 6.4$).

(-)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)-*N',N'*-dimethyl-*N*-phenylthioharnstoff (VI)

Darstellung. 1.49 g (5.1 mMol) (-)-*N*-(Methylphenyl-1-naphthylsilyl)dimethylamin wurden in 10 ml Cyclohexan gelöst und mit 0.693 g (5.1 mMol) Phenylisothiocyanat versetzt. Erst nach 20 Tagen zeigte die Lösung keine Veränderung der Drehung mehr. Danach wurde dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Silylthioharnstoff als farbloser, glasiger Feststoff ohne scharfen Schmelzpunkt (erweicht bei etwa 40°) isoliert. Ausbeute 2.06 g (94%). (Gef.: C, 72.97; H, 6.18; N, 6.52. $C_{26}H_{26}N_2SSi$ ber.: C, 73.18; H, 6.15; N, 6.57%) $[\alpha]_D^{20} - 118^\circ$ (Cyclohexan, $c = 14.4$).

Methanolyse. 0.20 g (0.47 mMol) (VI) wurden in 2 ml Benzol gelöst und einige Tropfen Methanol zugesetzt. Nach einer Stunde wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und dabei 0.068 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylthioharnstoff, Schmp. 135° (Cyclohexan) und 0.085 g (65%) (+)-Methylphenyl-1-naphthylmethoxysilan, Schmp. $63-64^\circ$ (Pentan) $[\alpha]_D^{20} + 13.2^\circ$ (Cyclohexan, $c = 3.0$) erhalten.

Hydrolyse. 0.190 g (0.45 mMol) (VI) wurden in 2 ml THF gelöst, mit 3 Tropfen Wasser versetzt und nach einer Stunde wiederum in der beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es wurden isoliert 0.065 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylthioharnstoff, Schmp. 135° (Cyclohexan) und 0.072 g (61%) (+)-Methylphenyl-1-naphthylsilanol, $[\alpha]_D^{20} + 16.7^\circ$ (Cyclohexan, $c = 3.1$).

Umsetzungen der *N*-Silylharnstoffe und Aminosilane mit Benzoesäure

Jeweils 0.5 g *N*-Silylharnstoff oder Aminosilan wurden in 50 ml Pentan gelöst und dann im Falle der *N*-Silylharnstoffe mit einem Äquivalent und im Falle der Aminosilane mit 2 Äquivalenten Benzoesäure, die vorher ebenfalls in Pentan gelöst wurde, versetzt. Nach 2 Min wurde der ausgefallene Niederschlag von Harnstoff bzw. Ammoniumbenzoat abfiltriert und das Filtrat unter Rühren schnell zu 2 g LiAlH₄ in 150 ml Äther gegeben. Anschliessend wurde mit Aceton überschüssiges LiAlH₄ zerstört, die ätherische Phase mit verdünnter HCl und Wasser gewaschen, dann getrocknet und schliesslich der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde in wenig Benzol aufgenommen und über eine kurze Säule mit Al₂O₃ (neutral) durch Eluieren mit Benzol gereinigt. Das Silan kristallisierte jeweils aus Pentan bei -15°, seine spezifischen Drehungen wurden in Cyclohexan bestimmt.

Umsetzung von (Va) mit 2,4-Dinitrobenzoylchlorid

0.3 g (0.73 mMol) (-)-(Va) wurden in 10 ml Benzol gelöst und dazu unter Rühren 0.168 g (0.73 mMol) 2,4-Dinitrobenzoylchlorid in 10 ml Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei intensiv gelb. Nach 15 Min wurde ein Teil des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen und 20 ml Pentan zugesetzt. Nach kurzer Zeit wurde ein gelber Niederschlag abfiltriert, der sich nach dem IR-Spektrum als *N*-(2,4-Dinitrophenyl)-*N'*.*N'*-dimethyl-*N*-phenylthioharnstoff, Schmp. 160° (Benzol/Cyclohexan), erwies.

Das Filtrat wurde wie vorstehend beschrieben mit LiAlH₄ reduziert und aufgearbeitet. Es wurden isoliert 0.080 g (44%) (+)-Methylphenyl-1-naphthylsilan, Schmp. 62–63°, [α]_D²⁰ +4.2° (Cyclohexan, *c* = 3.5).

LITERATUR

- 1 G. BARNIKOW UND W. ABRAHAM, *Z. Chem.*, 8 (1968) 335.
- 2 K. D. KAUFMANN, H. BORMANN, K. RÜHLMANN, G. ENGELHARDT UND H. KRIEGSMANN, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 984.
- 3 K. D. KAUFMANN UND K. RÜHLMANN, *Z. Chem.*, 7 (1967) 391.
- 4 W. FINK, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1433.
- 5 J. F. KLEBE, J. B. BUSH UND J. E. LYONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4400.
- 6 G. OERTEL, H. MALZ UND H. HOLTSCHMIDT, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 891.
- 7 R. H. CRAGG UND M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 82.
- 8 K. ITOH, I. K. LEE, I. MATSUDA UND Y. ISHII, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2667.
- 9 L. H. SOMMER UND J. D. CITRON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5797.
- 10 L. H. SOMMER, G. A. PARKER UND C. L. FRYE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3280.
- 11 L. H. SOMMER, C. L. FRYE, G. A. PARKER UND K. W. MICHAEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3271.