

LEONHARD BIRKOFER, HANS PETER KÜHLTHAU  
und ALFRED RITTER

**Darstellung N-haltiger Heterocyclen über silicium-organische  
Verbindungen; eine neue Harnsäure-Synthese<sup>1)</sup>**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 24. Juni 1960).

*Herrn Professor Dr. Richard Kuhn  
zum 60. Geburtstag in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet*

Silylierte Diamine gehen mit Phosgen bereits in der Kälte augenblicklich unter Ringschluß in die entsprechenden silylierten Heterocyclen über. So werden aus *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-trimethylendiamin und -tetramethylendiamin *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-trimethylen- bzw. -tetramethylen-harnstoff gewonnen, die durch Hydrolyse Trimethylen- bzw. Tetramethylen-harnstoff liefern. — Diamine, wie 4,5-Diamino-uracil, die mit Phosgen nicht reagieren, werden durch vorherige Silylierung reaktionsfähig. Tetrakis-trimethylsilyl-diamino-uracil wird mit Phosgen in 80-proz. Ausbeute in Tetrakis-trimethylsilyl-harnsäure übergeführt, die quantitativ zu Harnsäure hydrolysiert wird. Selbst mit Kohlendioxyd konnte das silylierte Diamino-uracil zu Harnsäure umgesetzt werden.

Methylenharnstoffe, wie Trimethylen- (IX) und Tetramethylen-harnstoff (V) (1,3-Diaza-2-oxo-cyclohexan bzw. 1,3-Diaza-2-oxo-cycloheptan) werden bisher am günstigsten durch Überführung des jeweiligen Diamins mit Schwefelkohlenstoff in die Thioharnstoffe und anschließende oxidative Entschwefelung dargestellt<sup>2)</sup>. Es war naheliegend, IX und V durch Phosgeneinwirkung auf die Diamine zu synthetisieren.

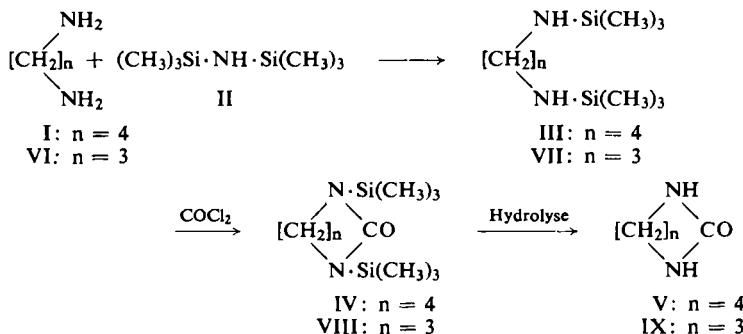
Bei Ausführung dieses Versuches, der zur Unterdrückung der Polymerisation in hoher Verdünnung vorgenommen werden mußte, erhielten wir zwar den gesuchten Tetramethylenharnstoff als Hydrochlorid, welches jedoch sowohl mit polymerem Harnstoff, als auch mit Tetramethylendiamin-hydrochlorid verunreinigt war. Die Isolierung des reinen Tetramethylenharnstoffs (IX) war praktisch nicht möglich. Diese Schwierigkeiten ließen sich aber mühelos umgehen, als wir anstelle des Tetramethylendiamins sein *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-Derivat einsetzten.

So konnten wir Tetramethylendiamin (I) mit Hexamethyl-disilazan (II) in *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-tetramethylendiamin (III) überführen und dieses bei 0° in Toluol-Lösung in hoher Verdünnung mit Phosgen umsetzen. Wir isolierten den erwarteten *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-tetramethylenharnstoff (IV) als farblose Flüssigkeit in 60-proz. Ausbeute. Durch Hydrolyse bzw. Alkoholyse wurde daraus quantitativ der Tetra-

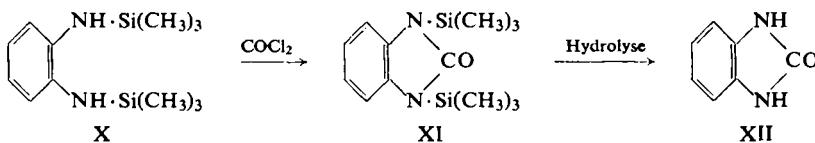
<sup>1)</sup> VII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; VI. Mitteil.: L. BIRKOFER, P. RICHTER und A. RITTER, Chem. Ber. 93, 2804 [1960], voranstehend.

<sup>2)</sup> R. MECKE JR. und R. MECKE, Chem. Ber. 89, 343 [1956].

*methylenharnstoff* (V) erhalten. Durch die gleichen Reaktionen konnte Trimethylen-diamin (VI) über VII in VIII (75% Ausb.) umgewandelt und hieraus durch Hydrolyse quantitativ *Trimethylenharnstoff* (IX) erhalten werden.



In diesem Zusammenhang interessierte auch das Verhalten von silylierten *aromatischen* Diaminen gegen Phosgen. Wir haben deshalb *o*-Phenyldiamin mit Trimethyl-chlorsilan silyliert und das gebildete *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-*o*-phenyldiamin (X) bei 0° mit Phosgen umgesetzt. Es entstand das ölige *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-benzimidazolon-(2) (XI) in 95-proz. Ausbeute, das hydrolytisch quantitativ zu *Benzimidazolon*-(2) (XII) gespalten wurde.



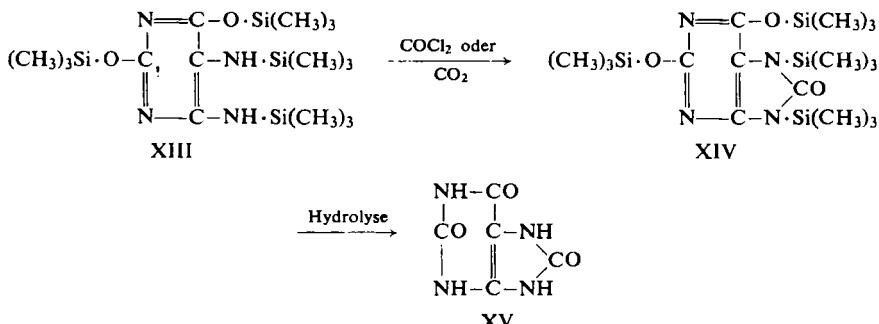
Da sich silyliertes *o*-Phenyldiamin (X) wesentlich rascher mit Phosgen umsetzt als das freie *o*-Phenyldiamin<sup>3)</sup>, untersuchten wir nun ein Diamin, von dem bekannt ist, daß es mit Phosgen nicht reagiert. So gibt z. B. 4,5-Diamino-uracil mit Phosgen keine Harnsäure. Durch Behandlung dieses Uracils mit Hexamethyl-disilazan (II) erhielten wir in 90-proz. Ausbeute *Tetrakis-trimethylsilyl-4,5-diamino-uracil* (XIII), das in sämtlichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. Aufgrund IR-spektroskopischer Befunde, über die wir später eingehend berichten werden, nehmen wir für diese Verbindung die Struktur XIII an.

Durch Einwirkung von Phosgen auf XIII in Toluol entstand bei 0° augenblicklich *Tetrakis-trimethylsilyl-harnsäure* (XIV) in 80-proz. Ausbeute, die sich quantitativ zu Harnsäure (XV) hydrolysieren ließ. XIV ist identisch mit der Verbindung, die wir auch direkt aus Harnsäure und Hexamethyl-disilazan (II) synthetisiert haben. Für die angegebene Struktur von XIV spricht die unter schonendsten Bedingungen verlaufende Synthese aus XIII und ebenfalls IR-spektroskopische Untersuchungen.

Die Reaktionsfreudigkeit des silylierten Diamino-uracils XIII führen wir auf seine gute Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln zurück. Deshalb kann man im Gegensatz zum praktisch unlöslichen Diamino-uracil in homogener Phase arbeiten.

<sup>3)</sup> A. HARTMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1046 [1890].

XIII gibt nicht nur mit Phosgen sondern sogar mit Kohlendioxyd bei 75 at unter Ringschluß die Verbindung XIV in 87-proz. Ausbeute.



Für die liebenswürdige Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, sowie Herrn Prof. Dr. W. NOLL, Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für überlassene Ausgangsmaterialien.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N,N'-Bis(trimethylsilyl)-tetramethylenediamin (III)*<sup>4)</sup>: 15 g *Tetramethylenediamin* (I) wurden 10 Stdn. mit 35 g *Hexamethyl-disilazan* (II) unter Rückfluß gekocht. Durch fraktionierte Destillation wurden 41 g (89 % d. Th.) III als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>13</sub> 107°,  $n_{D}^{20}$  1.4324, erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2$  (232.5) Ber. C 51.70 H 12.14 N 12.07  
Gef. C 51.92, 51.84 H 12.27, 12.19 N 12.18, 12.26

*N,N'-Bis(trimethylsilyl)-trimethylenediamin (VII)*: 10 g *Trimethylenediamin* (VI) wurden mit 27 g II wie oben behandelt. 28 g (95 % d. Th.) VII vom Sdp.<sub>12</sub> 90°,  $n_{D}^{20}$  1.4303.

$\text{C}_{9}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2$  (218.5) Ber. C 49.55 H 12.01 N 12.83  
Gef. C 49.72, 49.61 H 11.92, 11.80 N 12.73, 12.80

*N,N'-Bis(trimethylsilyl)-o-phenylenediamin (X)*: Zu 20 g *o-Phenylenediamin* und 40 g Triäthylamin in 250 ccm siedendem Toluol wurden 40 g *Trimethylchlorsilan* innerhalb von 10 Min. tropfenweise zugefügt. Nach weiterem 1 stdg. Kochen wurde nach dem Abkühlen das gebildete Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt. Nach Fraktionierung gingen 45 g (97 % d. Th.) X bei 137°/14 Torr als farblose Flüssigkeit über, die zu Nadeln vom Schmp. 33° erstarrte.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$  (252.5) Ber. C 57.10 H 9.59 N 11.11  
Gef. C 57.44, 57.41 H 9.41, 9.24 N 11.14, 11.07

*Tetrakis(trimethylsilyl)-4,5-diamino-uracil (XIII)*: 10 g *4,5-Diamino-uracil* wurden 10 Stdn. mit 30 g II unter Rückfluß gekocht. Durch fraktionierte Destillation wurden 29 g (90 % d. Th.) XIII als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.0001</sub> 105° erhalten, die zu Nadeln vom Schmp. 60° erstarrte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4$  (430.8) Ber. C 44.60 H 8.89 N 13.00  
Gef. C 44.40, 44.67 H 8.84, 8.73 N 12.69

<sup>4)</sup> F. A. HENGLEIN und K. LIENHARD, Makromolekulare Chem. 32, 218 [1959], erhielten diese Verbindung aus dem Diamin und Trimethylchlorsilan in 26-proz. Ausbeute.

*Allgemeine Vorschrift für die Einwirkung von Phosgen auf silylierte Diamine:* Die in Toluol gelösten silylierten Diamine wurden mit der stöchiometrischen Menge Triäthylamin versetzt und auf 0° gekühlt. Dieser Lösung ließ man unter Röhren eine Toluol-Lösung von Phosgen zutropfen. Nach einigen Stunden wurde das entstandene Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und die jeweiligen Lösungen fraktioniert (siehe Tabelle).

### Einwirkung von Phosgen auf silylierte Diamine

Silylierte Diamine g	Toluol ccm	Triäthylamin g	Phosgen g in Toluol ccm	Bruttoformel u. Mol.-Gew. d. entst. Verb.	Sdp./Torr	Ausb. g (% d. Th.)	Elementaranalyse C H N
III 13.5	750	15	5.75 in 250	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub> (IV) 258.5	121°/13	9 (60)	Ber. 51.12 10.14 10.84 Gef. 51.62 10.28 11.08
VII 15	100	15	6.80 in 50	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub> (VIII) 244.5	122°/12*)	12.5 (75)	Ber. 49.20 9.90 11.48 Gef. 49.19 9.75 11.39 49.44 9.85
X 15	100	13	6.00 in 50	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub> (XI) 278.6	110°/0.3	15.6 (95)	Ber. 56.10 7.95 10.07 Gef. 56.30 8.22 9.88 56.25 8.14 9.97
XIII 16.5	100	8.5	4.00 in 50	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> (XIV) 456.9	135—140°/ 0.02**) (80)	14.0 (80)	Ber. 44.69 7.94 12.26 Gef. 44.78 8.26 12.26 44.97 8.10 12.38

\*) Schmp. 78—80° (Nadeln aus Acetonitril).

\*\*) Schmp. 114° (Nadeln aus Acetonitril).

*Hydrolyse:* Die silylierten Heterocyclen wurden mit wäßrigem Äthanol verrieben, wobei aus IV *Tetramethylenharnstoff* (V) vom Schmp. 163° (Lit.<sup>2)</sup>: 162—163°; aus VIII *Trimethylenharnstoff* (IX) vom Schmp. 260° (Lit.<sup>2)</sup>: 260°; aus XI *Benzimidazolon-(2)* (XII) vom Schmp. 309° (Lit.<sup>3)</sup>: 307—308° und aus XIV *Harnsäure* (XV) entstanden.

*Tetrakis-trimethylsilyl-harnsäure (XIV) aus XIII mit CO<sub>2</sub>:* 14 g XIII wurden in 100 g II mit CO<sub>2</sub> 14 Stdn. bei 165° und 75 at erhitzt. Anschließende Fraktionierung ergab 13 g (87% d. Th.) von XIV.

*XIV aus Harnsäure und Hexamethyl-disilazan (II):* 10 g Harnsäure wurden mit 60 g II 14 Stdn. bei 200° im Autoklaven erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde fraktioniert. Es gingen bei Sdp. 0.001 130° 19 g (70% d. Th.) von XIV als farbloses Öl über. Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 114°.