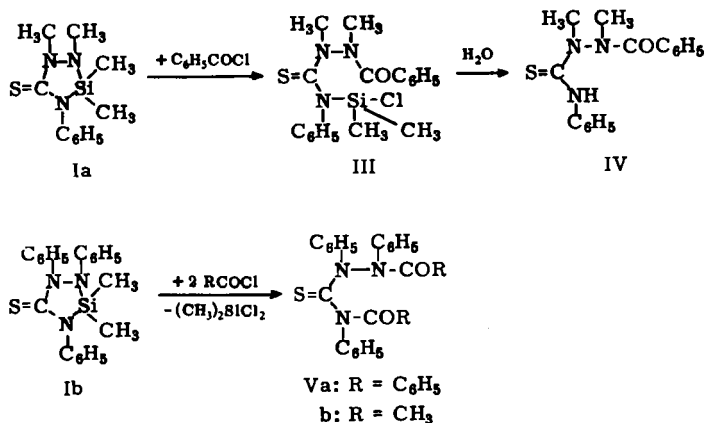


einer C=S-Schwingung stammen könnten. Da jedoch im gleichen Bereich die δ_s - und δ_{as} -Banden der CH_3 -Gruppen liegen, erschien auch diese Zuordnung zweifelhaft. Wertvollere Hinweise gaben die UV-Spektren. Alle Silatriazolidinthione hatten, wie auch ein zum Vergleich mitaufgenommenes Thiosemicarbazid, eine kräftige Absorptionsbande zwischen 245 und 260 $\text{m}\mu$, die einer Thionamid-Gruppe zugeordnet werden kann. Damit war Struktur I sehr wahrscheinlich gemacht.

Um auch chemische Anhaltspunkte zu bekommen, wurde das 1.2.3.3-Tetramethyl-4-phenyl-3-sila-1.2.4-triazolidinthion-(5) (Ia) mit Benzoylchlorid in Äther umgesetzt²⁾. Dabei wurde der Ring zu einem Benzoyl-dimethylchlorsilyl-thiosemicarbazid (III) geöffnet, das bei der Hydrolyse das 1.2-Dimethyl-4-phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid (IV) ergab. Die Umsetzung des 3.3-Dimethyl-1.2.4-triphenyl-3-sila-1.2.4-triazolidinthions-(5) (Ib) mit Benzoylchlorid oder Acetylchlorid ohne Lösungsmittel führte zu den 1.4-Dibenzoyl- bzw. 1.4-Diacetyl-Derivaten V.



Misch-Schmelzpunkte mit auf anderem Wege hergestellten Bezugssubstanzen IV und V gaben keine Depression. Da die Reaktionen unter sehr milden Bedingungen durchgeführt wurden, waren sekundäre Umlagerungen nicht sehr wahrscheinlich.

Die bisher gewonnenen Silatriazolidinthione bilden farblose Kristalle. Sie lassen sich leicht hydrolytisch spalten, wobei Siloxane und Thiosemicarbazide entstehen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.2-Dimethyl-4-phenyl-1.4-bis-trimethylsilyl-thiosemicarbazid: 5.8 g (0.03 Mol) 1.2-Dimethyl-4-phenyl-thiosemicarbazid wurden mit 9.0 g (0.06 Mol) Trimethylsilyl-diäthylamin vermischt und unter Rühren erhitzt. 3.8 g Diäthylamin destillierten über eine mit Methanol-dampf beheizte Kolonne ab. Das Reaktionsgemisch wurde dann vorsichtig i. Vak. erhitzt, um nicht umgesetztes Trimethylsilyl-diäthylamin zu entfernen. Der gelbe, zähflüssige Rückstand (6.5 g) kristallisierte bei der Zugabe von Hexan. Schmp. 63–65° (aus Benzol). Ausb. 5.2 g (73%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{SSi}_2$ (339.5) Ber. C 53.12 H 8.58 N 12.38 Gef. C 53.60 H 8.90 N 12.65

²⁾ H. H. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 74, 1421 [1952].

1.2.3.3-Tetramethyl-4-phenyl-3-sila-1.2.4-triazolidinthion-(5) (Ia)

a) 9.8 g (0.05 Mol) *1.2-Dimethyl-4-phenyl-thiosemicarbazid* wurden mit 12.1 g (0.06 Mol) *Dimethyl-bis-diäthylamino-silan* vermischt und unter Rühren in einem Paraffinbad erhitzt (Badtemp. 140°). Im Verlauf von 2 Std. destillierten über eine mit Methanoldampf beheizte Kolonne 6.3 g (87%) Diäthylamin ab. Der Rückstand wurde beim Abkühlen kristallin. Schmp. 98° (aus Benzol). Ausb. 10.5 g (85%).

$C_{11}H_{17}N_3SSi$ (251.3) Ber. C 52.59 H 6.82 Si 11.18 Gef. C 52.59 H 6.90 Si 12.00

Mol.-Gew. 254, 266, 272 (Kryoskop. in Benzol)

b) 9.8 g (0.05 Mol) *1.2-Dimethyl-4-phenyl-thiosemicarbazid* wurden in 200 ccm Äther, der 11.0 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* enthielt, suspendiert. Zu dem siedenden Gemisch wurde unter Rühren eine Lösung von 6.5 g (0.05 Mol) *Dimethyldichlorsilan* in 50 ccm Äther zutropft. Nach 8stdg. Kochen wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und filtriert. Beim Eindunsten des Filtrats verblieben blaßgelbe Kristalle. Schmp. 97–98° (aus Benzol). Ausb. 5.4 g (43%).

Gef. C 52.15 H 7.14 Si 10.60

3.3-Dimethyl-1.2.4-triphenyl-3-sila-1.2.4-triazolidinthion-(5) (Ib)

a) 15 g (0.05 Mol) *1.2.4-Triphenyl-thiosemicarbazid* wurden mit 12.1 g (0.06 Mol) *Dimethyl-bis-diäthylamino-silan* vermischt und unter Rühren erhitzt (Badtemp. 140°). Im Verlauf von 3 Std. destillierten über eine mit Methanoldampf beheizte Kolonne 5.5 g (75%) Diäthylamin ab. Beim Abkühlen wurde der Rückstand fest. Schmp. 138° (aus Benzol). Ausb. 14.2 g (77%).

$C_{21}H_{21}N_3SSi$ (375.3) Ber. C 67.14 H 5.64 Si 7.48 Gef. C 67.90 H 6.10 Si 6.90

Mol.-Gew. 383, 387 (Kryoskop. in Benzol)

b) 15 g (0.05 Mol) *1.2.4-Triphenyl-thiosemicarbazid* wurden in 200 ccm Äther, der 11.0 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* enthielt, suspendiert. Das Gemisch wurde zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit 6.5 g (0.05 Mol) *Dimethyldichlorsilan* in 50 ccm Äther versetzt. Nach weiterem 8stdg. Kochen wurde abgekühlt und vom Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt. Die äther. Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 138°. Ausb. 8.5 g (45%).

Gef. C 67.73 H 5.80 Si 7.90

1.2-Dimethyl-3.3.4-triphenyl-3-sila-1.2.4-triazolidinthion-(5): 3.1 g (0.01 Mol) *1.2-Dimethyl-4-phenyl-1.4-bis-trimethylsilyl-thiosemicarbazid* und 2.5 g (0.01 Mol) *Diphenyldichlorsilan* in 20 ccm Toluol wurden in einem Paraffinbad unter Rühren auf 105° erhitzt. Nachdem etwa 2 g Trimethylchlorsilan abdestilliert waren, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde im Kühlschrank (–10°) fest, jedoch nicht völlig kristallin. Bei der Zugabe von wenig Dibutyläther kristallisierte das Reaktionsprodukt vollständig durch. Schmp. 82–85° (aus Benzol). Ausb. 2.1 g (56%).

$C_{21}H_{21}N_3SSi$ (375.3) Ber. C 67.14 H 5.64 N 11.20 Gef. C 66.83 H 5.62 N 11.50

1.2-Dimethyl-4-phenyl-4-dimethylchlorsilyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid (III): 5 g (0.02 Mol) *Ia* wurden in 100 ccm Äther gelöst und unter Rühren mit 5.6 g (0.04 Mol) *Benzoylchlorid* versetzt. Dabei fiel *III* aus, das aus Hexamethyldisiloxan umkristallisiert wurde. Schmp. 125–127°.

$C_{18}H_{22}ClN_3OSSi$ (391.8) Ber. C 55.14 H 5.66 Si 7.17 Gef. C 55.90 H 5.00 Si 7.82

1.2-Dimethyl-4-phenyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid (IV)

a) Beim Umkristallisieren von *III* aus 96-proz. Äthanol bildete sich *IV*. Schmp. 163°.

$C_{16}H_{17}N_3OS$ (299.2) Ber. C 64.26 H 5.69 N 14.04 Gef. C 64.79 H 6.11 N 14.35

b) 2 g (0.01 Mol) *1.2-Dimethyl-4-phenyl-thiosemicarbazid* wurden mit 2.4 g (0.02 Mol) *Benzoylchlorid* vermischt. Unter Rühren und Kühlen wurden dann 20 ccm 2 *n* NaOH zugegeben. Die farblose, kristalline Substanz wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 162°.

Gef. C 65.05 H 5.80 N 14.20

1.2.4-Triphenyl-1.4-dibenzoyl-thiosemicarbazid (Va)

a) 3.75 g (0.01 Mol) *1b* wurden unter Eiskühlung mit 5.6 g (0.04 Mol) *Benzoylchlorid* vermischt. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° wurden Dimethyldichlorsilan und überschüssiges *Benzoylchlorid* i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand schmolz bei 200°. Aus Benzol/Äthanol (1 : 2), Schmp. 204–205°.

C₃₃H₂₅N₃O₂S (527.3) Ber. C 75.10 H 4.78 S 6.08 Gef. C 74.60 H 4.80 S 5.63

b) 3.2 g (0.01 Mol) *1.2.4-Triphenyl-thiosemicarbazid* wurden mit 5.6 g (0.04 Mol) *Benzoylchlorid* vermischt. Unter Rühren und Kühlen wurden 40 ccm 2 *n* NaOH zugesetzt. Die ausgefallene Substanz wurde abgesaugt und aus Benzol/Äthanol (1 : 2) umkristallisiert. Schmp. 204°.

Gef. C 74.72 H 4.75 S 5.50

1.2.4-Triphenyl-1.4-diacetyl-thiosemicarbazid (Vb): 3.75 g (0.01 Mol) *1b* wurden mit 4.0 g (0.05 Mol) *Acetylchlorid* vermischt und über Nacht unter Kühlung stehengelassen. Dimethyldichlorsilan und überschüssiges *Acetylchlorid* wurden darauf i. Vak. abdestilliert, der Rückstand aus Benzol/Äthanol (1 : 2) umkristallisiert. Schmp. 185°.

C₂₃H₂₁N₃O₂S (403.8) Ber. C 68.36 H 5.22 S 7.94 Gef. C 68.70 H 5.05 S 8.30

[590/64]