

KLAUS RÜHLMANN und ECKARD ETTHENHUBER

Silacyclen, I

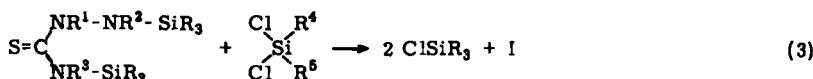
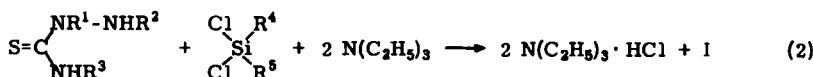
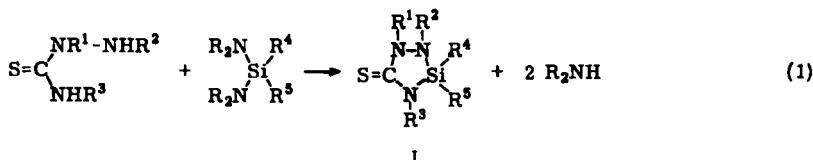
3-Sila-1.2.4-triazolidinthione-(5)

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

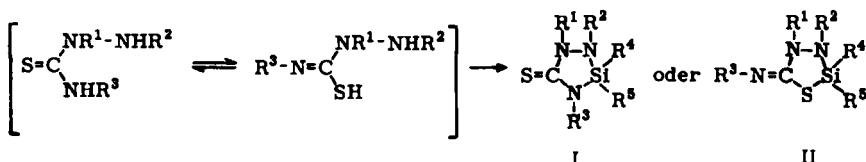
(Eingegangen am 27. Dezember 1964)

Die Darstellung von 3-Sila-1.2.4-triazolidinthionen-(5) und die Aufklärung ihrer Struktur werden beschrieben.

3-Sila-1.2.4-triazolidinthione-(5) I sind durch Umsetzung von 1.2.4-triorganylsubstituierten Thiosemicarbaziden mit Diorganyldiaminosilanen (1) oder mit Diorganyldihalogensilanen und Triäthylamin (2) zugänglich¹⁾. Außerdem können sie aus 1.4-Bis-trimethylsilyl-thiosemicarbaziden durch Umsilylierung mit Diorganyldihalogensilanen dargestellt werden (3). Alle drei Verfahren geben gute Ausbeuten.



Da auf Grund der Tautomerie der Thiosemicarbazide die Bildung von zwei verschiedenen Verbindungen (I oder II) möglich ist, mußte die Struktur unserer Reaktionsprodukte bewiesen werden.

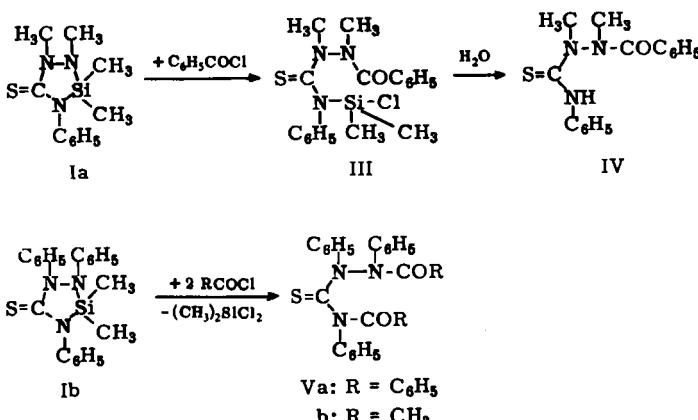


Die IR-Spektren ließen keine eindeutigen Aussagen zu. Eine C=N-Absorption bei 1585/cm fehlte zwar, da es jedoch nicht gelang, rein aliphatisch substituierte Silatriazolidinthione herzustellen, waren stets Aromatenbanden bei 1600/cm vorhanden, die eine nur wenig verschobene C=N-Bande verdeckt hätten. Andererseits traten im Bereich von 1200–1400/cm intensive Absorptionsbanden auf, die von

¹⁾ vgl. dazu U. WANNAGAT und C. KRÜGER, Mh. Chem. 94, 63 [1963].

einer C=S-Schwingung stammen könnten. Da jedoch im gleichen Bereich die δ_5 - und δ_{as} -Banden der CH₃-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 m μ , 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%).

C₁₅H₂₉N₃SSi₂ (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 Röhren in einem Paraffinbad erhitzt (Badtemp. 140°). Im Verlauf von 2 Stdn. 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 Röhren eine Lösung von 6.5 g (0.05 Mol) *Dimethyldichlorsilan* in 50 ccm Äther zugetropft. Nach 8 stdg. 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 Röhren erhitzt (Badtemp. 140°). Im Verlauf von 3 Stdn. 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 Röhren mit 6.5 g (0.05 Mol) *Dimethyldichlorsilan* in 50 ccm Äther versetzt. Nach weiterem 8 stdg. 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 Röhren 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 Röhren mit 5.6 g (0.04 Mol) *Benzoylchlorid* versetzt. Dabei fiel *III* aus, das aus Hexamethyldisiloxan umkristallisiert wurde. Schmp. 125–127°.

$C_{18}H_{22}ClN_3OSi$ (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 zugesetzt. 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°.

$C_{33}H_{25}N_3O_2S$ (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°.

$C_{23}H_{21}N_3O_2S$ (403.8) Ber. C 68.36 H 5.22 S 7.94 Gef. C 68.70 H 5.05 S 8.30

[590/64]