

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

U. HOFMANN
HEIDELBERG

KL. SCHÄFER
HEIDELBERG

G. WITTIG
HEIDELBERG

SCHRIFTFÜHRUNG

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

4. BAND, 3. HEFT

MIT 28 ABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG

1964

Die

„Fortschritte der chemischen Forschung“

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Haupt Gesichtspunkt ist nicht lückenloses Zitieren der vorhandenen Literaturangaben, sondern kritische Sichtung der Literatur und Verdeutlichung der Hauptrichtungen des Fortschritts. Auch wenden sich die Fortschrittsberichte nicht ausschließlich an den Spezialisten, sondern an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht. Die Berichterstattung erstreckt sich vorläufig über den Zeitraum der letzten 10 Jahre. Beiträge nichtdeutscher Autoren können in englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht. Nicht angeforderte Manuskripte werden dem Herausgeberkollegium überwiesen, das über die Annahme entscheidet. Für Anregungen betreffs geeigneter Themen sind die Herausgeber jederzeit dankbar.

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

Prof. Dr. U. Hofmann, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Physikalische Chemie).

Prof. Dr. G. Wittig, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie).

Dr. H. Mayer-Kaupf, 69 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30 (Springer-Verlag).

Springer-Verlag

69 Heidelberg 1, Postfach 3027

Fernsprecher 27901

Fernschreib-Nr. 04-61 723

1 Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3

Fernsprecher 830301

Fernschreib-Nr. 01-83 319

4. Band

Inhaltsverzeichnis

3. Heft

Seite

FRITZ, G., Zur Chemie der Silicium-Verbindungen. (Eine Entwicklung auf der Basis pyrochemischer Untersuchungen.) Mit 28 Abbildungen 459

WILLEMS, J. F., The Chemistry of the Formation of Heterocyclic Nitrogen-Containing Thioxo Compounds with Carbon Disulfide 554

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.



SPRINGER-VERLAG
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis

Hrsg. v. H. Mayer-Kaupp, Heidelberg

Zuletzt erschienen

Band II:

Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie

Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Emissions-,
Fluoreszenz-, Streuungs-, Trübungs- und Reflexionsmessungen
Von **Gustav Kortüm**

Vierte, neubearbeitete und erweiterte Auflage
Mit 224 Abbildungen. VIII, 464 Seiten Gr.-8°. 1962
Ganzleinen DM 48,—

Aus den Besprechungen:

Die bewährte Publikation, die sowohl als Lehrbuch für den Studierenden als auch als Handbuch gewertet werden darf, wurde durch den Autor durch die neuesten Erkenntnisse ergänzt, so daß sie den heutigen Anforderungen, die an eine Wegleitung über die Methodik kolorimetrischer, photometrischer und spektrometrischer Messungen gestellt werden, voll gerecht wird. Der allgemeinen Tendenz, die visuellen und photometrischen Methoden durch lichtelektrische und thermoelektrische zu ersetzen und von der Punkt-zu-Punkt-Messung zur registrierenden überzugehen, wird weitgehend Rechnung getragen. Die klare Darstellung und die ausgezeichnete drucktechnische Gestaltung sichern dem Werk erneut einen bleibenden Platz in der chemischen Literatur. *Chemische Rundschau*

Band X:

Gas-Chromatographie

Von **Ernst Bayer**, Professor für organische Chemie an der
Universität Tübingen

Zweite, völlig neu bearbeitete, erweiterte Auflage
Mit 81 Abbildungen. XII, 324 Seiten Gr.-8°. 1962. Ganzleinen DM 49,80

Aus den Besprechungen:

Das vorliegende Buch zeigt nun den derzeitigen Stand. In sorgfältiger Weise wurde das überaus reiche Material gesammelt, vom Standpunkt des Praktikers aus gesichtet und übersichtlich dargestellt. Schon aus dem Inhaltsverzeichnis ersieht man, welche vielfältigen Probleme bisher mit Hilfe der Gaschromatographie gelöst wurden. Man findet darunter eine Reihe von Trennungen und Nachweisen, die nach den bisherigen Methoden überhaupt nicht oder nur sehr umständlich durchzuführen waren. Bei der Darstellung hat der Verfasser vor allem die praktische Seite der Gaschromatographie und ihre Anwendung in den Vordergrund gestellt; die theoretische Seite wurde sehr kurz gefaßt. *Microchimica Acta*

■ Bitte Prospekte
anfordern!



SPRINGER-VERLAG
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Photochemie der organischen Farbstoffe

Von Dr. rer. nat. **Hans Meier**, Diplomchemiker, Staatliches
Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

Mit 168 Abbildungen. XVI, 471 Seiten Gr.-8°. 1963
(**Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 7**)
Ganzleinen DM 79,—

Aus den Besprechungen:

Daß bei der Bearbeitung photochemischer Probleme die Farbstoffe mit ihrer im sichtbaren Wellenlängenbereich liegenden Absorption besondere Bedeutung besitzen, ist wohl selbstverständlich. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß mit dem vorliegenden Werk erstmals eine zusammenfassende Darstellung der Photochemie der organischen Farbstoffe erscheint. Durch Berücksichtigung einer ganzen Reihe praktischer Probleme aus Technik, Biologie und Medizin ist es dem Verfasser gelungen, einen breiten Leserkreis anzusprechen.

Chemische Rundschau

Präparative organische Photochemie

Von **Alexander Schönberg**, Professor an der Universität Kairo
Mit einem Beitrag „Allgemeine Gesichtspunkte für die präparative Durchführung photochemischer Reaktionen“ von Günther Otto Schenck, Professor an der Universität Göttingen

Mit 15 Abbildungen. XII, 274 Seiten Gr.-8°. 1958
(**Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 6**)
Ganzleinen DM 58,—

Aus den Besprechungen:

Dem Verfasser gelang es, in einem angenehm knappen Stil alles für den präparativ interessierten Chemiker Wesentliche zusammenzustellen, so daß das Buch mehr Informationen gibt, als auf Grund seines äußeren Umfangs zu erwarten ist. In einem Beitrag von G. O. Schenck werden wichtige Hinweise auf theoretische und meßtechnische Grundlagen der Photochemie gebracht sowie auf verfügbare Lichtquellen und die Einrichtung präparativ-photochemischer Apparaturen.

Angewandte Chemie

Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte

Von **Hans Rudolf Schweizer**, Dr. sc. techn. E. T. H.

Mit 24 Abbildungen. Etwa 530 Seiten Gr.-8°.
Ganzleinen etwa DM 49,60

■ Bitte Prospekte
anfordern!

Zur Chemie der Siliciumverbindungen (Eine Entwicklung auf der Basis pyrochemischer Untersuchungen)

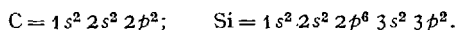
Von
G. FRITZ

Mit 28 Abbildungen

Inhaltsübersicht	Seite
I. Einleitung	460
II. Zur Entwicklung einiger analytischer und präparativer Methoden in der Siliciumchemie	463
1. Gaschromatographische Trennung und Identifizierung von Silicium- verbindungen	463
2. Zur Spaltung der Si—C-Bindung	470
a) Alkalische Spaltung	470
b) Spaltung mit Halogenwasserstoffen und Halogenen	472
3. Zur quantitativen Bestimmung der Si—C ₆ H ₅ - und SiH-Gruppen	485
4. Massenspektrometrische Untersuchungen	489
III. Zum pyrochemischen Aufbau von siliciumorganischen Verbindungen	496
1. Das Verhalten SiH-haltiger Verbindungen	496
2. Über die Bildung von linearen und cyclischen Silicium-methylenen bei der Pyrolyse des Si(CH ₃) ₄	501
3. Zum Bildungsmechanismus der Silicium-methylen-Verbindungen bei der Pyrolyse des Si(CH ₃) ₄	512
4. Über SiCl-haltige Silicium-methylene aus der Pyrolyse von CH ₃ SiCl ₃ , (CH ₃) ₂ SiCl ₂ , (CH ₃) ₃ SiCl	513
5. Zum Bildungsmechanismus SiCl-haltiger Silicium-methylene bei der Pyrolyse der Methylchlorsilane	523
IV. Metallorganische Synthese von ringförmigen Silicium-methylenen	525
1. Die Gewinnung funktioneller Silicium-methylene durch Aufbau und Spaltung von Phenyl-chlormethyl-Silicium-methylenen	526
2. Zur Darstellung des (CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ Si—CH ₂ Li	528
3. Der Ringschluß zum [Si(CH ₃) ₂ —CH ₂] ₄	530
4. Das [(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ Si—CH ₂] ₂ Si(CH ₃)CH ₂ Cl	531
5. Zur metallorganischen Synthese des $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si} \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	532
6. Metallorganische Synthese Si-funktioneller Cyclocarbosilane	533
V. Metallorganische Umsetzungen an C-chlorierten Silicium-methylenen	536
VI. Bildung und Eigenschaften von Silylphosphinen	543
1. Umsetzung von SiH ₄ mit PH ₃	543
2. Solvolyse des SiH ₃ ·PH ₂	544
3. Derivate des Silylphosphins und ihre Bildung aus polaren Verbin- dungen	545
4. Bildung von Silylphosphonium-salzen	547
VII. Schlußbemerkung	548
Literatur	548

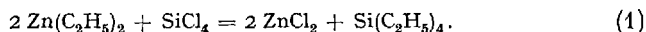
I. Einleitung

Die Chemie des Siliciums hat in den letzten Jahrzehnten eine ungewöhnliche Belebung erfahren, die zum Teil durch das technische Interesse an den Organosiloxanen (Silicone) ausgelöst wurde. Somit stand die Chemie der siliciumorganischen Verbindungen im Vordergrund, und zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit den einfachen Organohalosilanen, den Ausgangsprodukten für die Gewinnung der Organosiloxane (103), (96). Das Element Silicium steht im Periodensystem direkt unter dem Kohlenstoff. Man hat deshalb lange eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen der Chemie des Kohlenstoffs und des Siliciums und damit erst recht zwischen den Kohlenstoff- und den Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen erwartet. Diese Ähnlichkeit ist aber nur relativ gering, und die Ursache dafür liegt im Aufbau der beiden Elemente



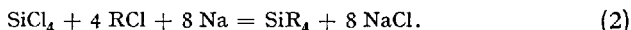
Das Silicium verfügt über ein freies $3d$ -Niveau, und es kann die Koordinationszahl 6 ausbilden, wodurch es sich vom Kohlenstoff unterscheidet. Die Elektronegativitäten von Silicium und Kohlenstoff sind deutlich verschieden (Si 1,8; C 2,5), woraus sowohl der polare Anteil in der Si—C-Bindung, als auch das unterschiedliche Verhalten von Verbindungen beider Elemente mit denselben Atomen oder Gruppen (z. B. Halogen, H) resultiert $[\overset{(+)}{\text{Si}}-\overset{(-)}{\text{H}}; \overset{(-)}{\text{C}}-\overset{(+)}{\text{H}}]$. Allgemein sind die polaren Anteile in entsprechenden Verbindungen des Siliciums größer als in denen des Kohlenstoffs. Im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Atom- bzw. Ionenradien beider Elemente (Si 1,17; Si^{4+} 0,41; C 0,77; C^{4+} 0,15 Å) ist dies für das chemische Verhalten von großer Bedeutung. Die Bildungsenergien von Verbindungen des Siliciums und Kohlenstoffs unterscheiden sich teilweise recht erheblich [Si—Si 53; C—C 83; Si—H 75; C—H 99; Si—Cl 91; C—Cl 81; Si—O 108; C—O 85 Kcal/Mol] (11a).

Die historische Entwicklung der Chemie siliciumorganischer Verbindungen ist engstens mit der metallorganischen Chemie verbunden. Um die Mitte des 19. Jahrhunderts führte FRANKLAND im Bunsenschen Laboratorium Umsetzungen zwischen $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Zn durch mit dem Ziel, dem $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ mit Hilfe des Zinks das Jod zu entziehen und das freie C_2H_5 -Radikal zu erhalten. Das Umsetzungsprodukt war das Zinkdiäthyl. Dieses ermöglicht die Übertragung der organischen Gruppe auf andere Elemente, wenn die Reaktion durch eine Salzbildung begünstigt wird. Die Entdeckung der ersten siliciumorganischen Verbindung geht auf FRIEDEL u. CRAFTS (103), (96), (10) zurück, Gl. (1)



In der gleichen Zeitspanne wurde von POLIS 1885 die der Wurtzschen Reaktion entsprechende Umsetzung zur Bildung der Si—C-Bindung

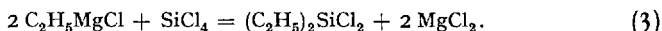
herangezogen, Gl. (2)



Diese Umsetzungen verlaufen aber nicht immer so einfach. Die enge Verbundenheit der siliciumorganischen Chemie mit der metallorganischen geht auch aus der von LADENBURG (1874) angegebenen Reaktion

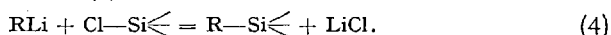


hervor (103) und ist besonders daran zu erkennen, daß mit der Entdeckung der Grignard-Verbindungen ein neuer Abschnitt in der Chemie der siliciumorganischen Verbindungen beginnen konnte. Es ist vor allem das große Verdienst von KIPPING sowie von BYGDÉN (10), mit Hilfe der entdeckten magnesiumorganischen Verbindungen systematische Untersuchungen über Bildung und Eigenschaften siliciumorganischer Verbindungen durchgeführt zu haben [Gl. (3)].



Über diese Reaktion sind zahlreiche Siliciumverbindungen bekannt geworden. Sie hat auch noch heute große Bedeutung. KIPPING suchte die Ähnlichkeit der Siliciumverbindungen mit den Kohlenstoffverbindungen; und in den Schriften des älteren, so erfolgreichen Forschers spürt man die Enttäuschung darüber, daß die Mannigfaltigkeit der Siliciumverbindungen doch relativ klein und das Reaktionsvermögen recht beschränkt sei, so daß er die weitere Entwicklung dieses Gebietes pessimistisch beurteilte. KIPPING war von den Vorstellungen der organischen Chemie so beeinflußt, daß er die für die heutige technische Verwendung der siliciumorganischen Verbindungen so wichtige Bildung der Siloxanbindung aus den Halogensilanen in ihrer Bedeutung übersehen hat.

Mit der Entwicklung der alkaliorganischen Verbindungen, insbesondere der Li-Verbindungen, fanden auch diese Anwendung bei der Bildung von Si—C-Bindungen, Gl. (4):

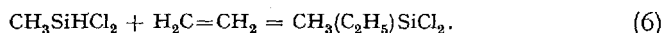
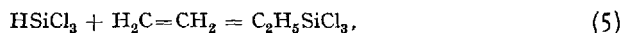


Die Umsetzungen zwischen Siliciumhalogeniden und Mg- bzw. Li-organischen Verbindungen zur Bildung von siliciumorganischen Verbindungen sind mit den Gln. (3) und (4) zu stark vereinfacht dargestellt. Bei mehreren reaktionsfähigen Gruppen am Si-Atom, z.B. im $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, läßt sich die Umsetzung nicht so lenken, daß ausschließlich das gewünschte Substitutionsprodukt entsteht, sondern es erfolgen alle denkbaren Substitutionen nebeneinander. Man muß sich damit begnügen, die Ausbeute der gewünschten Verbindung durch Wahl der Versuchsbedingungen zu begünstigen.

Im engen Zusammenhang mit der technischen Entwicklung der siliciumorganischen Chemie steht die direkte Synthese von Alkyl- und

Arylsilanen. Man versteht darunter die Bildung von Organohalogen-silanen bei der Umsetzung von Alkyl- oder Arylhalogeniden mit elementarem Silicium in Anwesenheit von Katalysatoren bei höherer Temperatur. Diese Umsetzung, die 1941 von ROCHOW und wenig später davon unabhängig von R. MÜLLER gefunden wurde (103), (96), führt zu einem Gemisch verschiedener Siliciumverbindungen wie $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, SiCl_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$, SiHCl_3 . Die Reaktion läuft über Radikale, und die Lenkung auf bestimmte Endprodukte hin ist praktisch von großer Bedeutung. Da für diese Reaktion die C—Cl- bzw. C—Br-Gruppe in der organischen Komponente entscheidend ist, lassen sich die verschiedensten Alkylhalogenide einsetzen, womit auch komplizierter gebaute Verbindungen entstehen, wie vor allem durch die Arbeitskreise von PETROW und R. MÜLLER bekannt ist (96).

Neben der Bildung von siliciumorganischen Verbindungen über metallorganische Reaktionen und über die direkte Synthese ist die Möglichkeit der Addition SiH-haltiger Verbindungen an Kohlenwasserstoffe mit Mehrfachbindungen zu erwähnen, für die Gl. (5) und (6) typisch sind.



Diese Additionsreaktion wird durch Peroxyde und UV-Bestrahlung katalysiert oder unter Druck bei höherer Temperatur durchgeführt. Als Nebenreaktion geht dabei mehr oder minder ausgeprägt die Eigenpolymerisation des Olefins vonstatten. Die Reaktion hat gegenüber der direkten Synthese und der metallorganischen Bildungsreaktion den Vorzug, daß bei einer SiH-Gruppe in der Ausgangsverbindung nur die erwartete Siliciumverbindung entsteht.

Tetraalkyl- bzw. -aryl-silane sind reaktionsträge Substanzen. Das Si-Atom ist in der Si—C-Gruppe etwas positiver als das C-Atom (der polare Anteil der Si—C-Bindung beträgt etwa 12%), womit die Möglichkeit der Beeinflussung der Eigenschaften dieser Bindung durch geeignete Substitution gegeben ist. Als Si-funktionelle Gruppen, die weitere Umsetzungen ermöglichen, sind die Si-Halogen-, Si—OR- und SiH-Gruppen bekannt. Diese sind auf Grund ihres teilweise polaren Charakters reaktionsfähig, wie wir bei den metallorganischen Synthesen schon sehen konnten. Die Si-Halogen-Gruppe ist leicht zu hydrolysieren, wobei über das Silanol (>Si—OH) durch Wasseraustritt in vielen Fällen die Siloxanbindung (>Si—O—Si<) ausgebildet wird. Die SiH-Gruppe ist relativ leicht zu oxydieren. Mit Alkalien entwickelt sie H_2 . Sie läßt sich auch mit Halogenen umsetzen, wobei die Elektronegativität der übrigen Substituenten von Einfluß ist. Ebenso ist die Si—Si-Gruppe normalerweise reaktionsfähig. Sie wird mit Alkalien nach $\equiv\text{Si—Si}\equiv +$

$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^+} 2\equiv\text{SiOH} + \text{H}_2$ gespalten, ist leicht zu oxydieren (besonders in den Silanen) und reagiert mit Halogenen.

In den letzten Jahren sind über pyrochemische Reaktionen SiH-haltiger Verbindungen (20), (21) und durch die Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (22) und der Methylchlorsilane CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (23) zahlreiche Siliciumverbindungen zugänglich geworden, unter denen die Silicium-methylene (Gerüst aus alternierenden Si- und C-Atomen) und Silylphosphine (62) hervortreten. Es ist beabsichtigt, diese Untersuchungen hier im Zusammenhang darzustellen. Der vorliegende Artikel kann daher keine vollständige Zusammenfassung der gesamten Literatur der Siliciumchemie anstreben.

Nach Beginn der pyrochemischen Untersuchungen war bald zu erkennen, daß die in der Siliciumchemie zur Verfügung stehenden Methoden für die Weiterführung der begonnenen Arbeiten nicht ausreichten und diese nur Aussicht auf Erfolg haben konnten, wenn die allgemeine Basis durch Ausarbeitung geeigneter analytischer Methoden und durch systematische Untersuchung der Eigenschaften der Silicium-Kohlenstoffbindung erweitert würde. Es soll deshalb im ersten Teil auf die Arbeiten eingegangen werden, die teilweise die Voraussetzungen für die Untersuchung der pyrochemisch zugänglichen Verbindungen geliefert haben.

II. Zur Entwicklung einiger analytischer und präparativer Methoden in der Siliciumchemie

1. Gaschromatographische Trennung und Identifizierung von Siliciumverbindungen

Fast alle Reaktionen zur Darstellung niedermolekularer Siliciumverbindungen liefern kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern Gemische verwandter Verbindungen. Diese sind durch Destillation meist nur schwierig vollständig zu trennen (z.B. die Methylchlorsilane), und es ist aussichtslos, auf diesem Wege bei geringen Substanzmengen die quantitative Auftrennung in die reinen Komponenten zu versuchen. Für die Weiterführung der Untersuchung zur Pyrolyse von Silanen (20) waren solche quantitativen Trennungen eine Voraussetzung. Es war deshalb notwendig, gaschromatographische Methoden zur Trennung verschiedener Siliciumverbindungen zu entwickeln, die neben der qualitativen und quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten auch die Isolierung reiner Verbindungen durch fraktionierte Abtrennung gestatten und Reinheitsprüfungen anfallender Präparate ermöglichen.

Dabei wurde angestrebt, möglichst viele Verbindungen unter gleichen Bedingungen zu trennen. Bei der Auswahl und Vorbehandlung der Adsorptionsmittel und der flüssigen Phase mußte die hohe Empfindlichkeit zahlreicher Siliciumverbindungen gegen Wasser und Luftsauerstoff

berücksichtigt werden. Die Identifizierung der Fraktionen erfolgte durch Wärmeleitfähigkeitsmessung. Durch reine Gas-Adsorptionschromatographie mit den gebräuchlichen Adsorptionsmitteln Silicagel (Merck), Korngröße 0,2–0,5 mm; Aktivkohle; „Zeolith-Molekularsiebe“ 5 Å der Firma Perkin-Elmer; Kieselgur (Merck) und Al_2O_3 (Firma Woelm, neutral, Aktivstufe I, Korngröße 0,1–0,2 mm) war keine befriedigende Trennung der Methylchlorsilane zu erreichen.

Für die Gas-Verteilungschromatographie erwies sich Kieselgur als Trägersubstanz für die flüssige stationäre Phase geeignet. Die flüssige Phase darf keine Umsetzungen mit den Siliciumverbindungen eingehen und muß möglichst hoch siedend. Nach diesem Gesichtspunkt wurden Siliconöl und Paraffinöl als unpolare Phasen sowie Phthalsäurediäthylester, Benzoesäureäthylester und Nitrobenzol als polare Phasen ausgewählt (25).

Zur Abschätzung der Trennwirkung dieser flüssigen Phasen wurden aus je 100 Gewichtsteilen Kieselgur und 75 Teilen der jeweiligen flüssigen Phase Säulen hergestellt (Säulenlänge 130 cm) und unter gleichen Bedingungen die Auftrennung eines Gemisches der drei Chlorsilane versucht. Die Säulen mit Paraffinöl und Siliconöl besitzen etwa die gleiche Wirkung. Sie ermöglichen die Abtrennung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, geben aber kein Anzeichen für eine Trennung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und CH_3SiCl_3 . Die Säulen mit Phthalsäurediäthylester, Benzoesäureäthylester und Nitrobenzol ermöglichen eine Trennung der drei Methylchlorsilane. Die Trennwirkung ist von den Estergruppen abhängig. So liefern Säulen mit entsprechenden Gewichtsanteilen Phthalsäurediisobutylester und Benzoesäurebenzylester keine Auftrennung der drei Methylchlorsilane mehr, sondern ermöglichen lediglich die Abtrennung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Die Methylester sind wegen ihrer niedrigen Siedepunkte als flüssige Phase weniger geeignet.

Da nach diesen Vorversuchen der Phthalsäurediäthylester als flüssige Phase zweckmäßig erschien, war der Einfluß der Konzentrationsänderung (flüssige Phase zu Trägersubstanz) auf die Qualität der Trennung an Mischungen aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, HSiCl_3 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ von Interesse. Die Trennwirkung der Säulen vergrößert sich mit steigender Konzentration der flüssigen Phase, aber es wurden auf diese Weise keine voll befriedigenden Trennungen der Alkylchlorsilane möglich. Die Trennung einfacher Alkylsilane mit funktionellen Gruppen ließ sich durch Verwendung von zwei flüssigen Phasen erreichen (25). Die besten Ergebnisse bei den niedersiedenden Siliciumverbindungen lieferten Säulen aus Siliconöl DC 200/350, Diäthylphthalat und Kieselgur als Träger (60:20:100).

Bei der Herstellung von Säulen aus 20 Gewichtsteilen Diäthylphthalat, 20 Teilen Siliconöl und 100 Teilen Kieselgur kann leicht eine bestimmte Körnung

des Füllkörpers erreicht werden, wenn man zunächst das Gemisch der beiden Flüssigkeiten in der fünffachen Menge Chloroform löst, Kieselgur zugibt und das Ganze zu einem dünnen Brei durchrührt. Anschließend wird durch Überblasen von Luft bei Raumtemperatur das Chloroform verdampft, wobei langsam und vorsichtig umzurühren ist. Dabei entsteht eine körnige Masse, deren Korngröße von dem restlichen anhaftenden Chloroform abhängig ist. Dieses ist soweit zu verdampfen, bis sich eine Korngröße von 0,5–1 mm ausbildet. Die gebildete Masse füllt man in die Säule, heizt auf 100° C auf und leitet ein indifferentes Gas durch, bis der austretende Gasstrom frei von Lösungsmitteln ist. Die körnige Struktur des Füllkörpers bleibt erhalten, so daß sich längere Kolonnen darstellen lassen, mit denen man ohne große Überdrucke (bei 4,10 m Querschnitt 6 mm etwa 2,5 atü) arbeiten kann. Auch bei anderen Mischungsverhältnissen der flüssigen Phase läßt sich auf diese Weise ein gleichmäßiger Füllkörper bereiten.

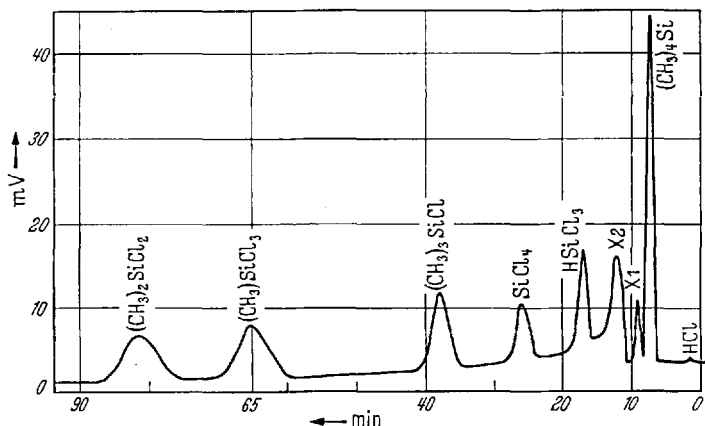


Abb. 1. Chromatogramm eines Gemisches von sechs Siliciumverbindungen. Säule: Diäthylphthalat/Siliconöl DC 200/350/Kieselgur 60:20:100; Länge 4,10 m; Strömungsgeschwindigkeit 40 ml H_2 /min, $T=30^\circ C$

Die Trennwirkung der Säulen ist abhängig von der Konzentration der stationären Phase und dem Verhältnis Diäthylphthalat: Siliconöl. Für die Trennung von Methylchlorsilanen und einfachen funktionellen Siliciumverbindungen liegt das Optimum bei dem Verhältnis Diäthylphthalat: Siliconöl: Kieselgur = 60:20:100. Abb. 1 zeigt die Auftrennung eines Gemisches von $Si(CH_3)_4$, $HSiCl_3$, $SiCl_4$, $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_2SiCl_2$ und $(CH_3)SiCl_3$ (25) (Analysendauer 90 min). (Die mit x_1 und x_2 bezeichneten Peaks sind Verunreinigungen des $HSiCl_3$.) Eine Erhöhung der Säulentemperatur auf 60° C unter sonst gleichen Versuchsbedingungen verkürzt die Laufzeit des Chromatogramms auf insgesamt 30 min, ohne daß die Trennung ungünstig beeinflußt wird. Mit dieser Säule ist auch die Trennung gasförmiger Siliciumverbindungen durchführbar (Abb. 2).

Höher siedende Siliciumverbindungen lassen sich ohne Schwierigkeiten an Siliconöl/Kieselgur-Säulen trennen. Beispiele für verschiedene Typen von Siliciumverbindungen zeigen Abb. 3, 4, 5. Methylchlorsilane, $SiCl_4$ und $HSiCl_3$ können nach K. FRIEDRICH (19) bei Unterdruck auf

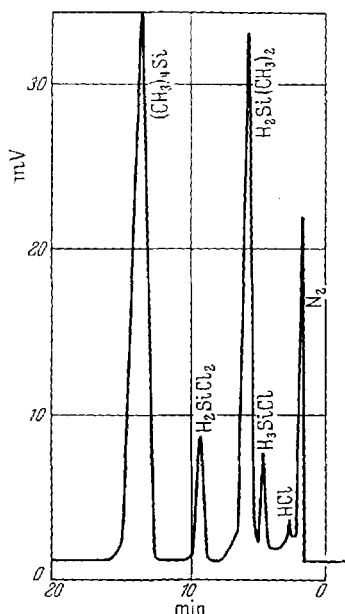


Abb. 2. Chromatogramm eines Gemisches flüchtiger Siliciumverbindungen. Säule: wie Abb. 1; Länge 4,10 m; Strömungsgeschwindigkeit 8 ml H_2 /min, $T = 30^\circ C$

einer Säule aus Nitrobenzol-Infusorien-erde 30:100 mit N_2 als Trägergas getrennt werden. Zur Identifizierung der einzelnen Fraktionen werden die mit dem N_2 aus der Säule herausgetragenen Verbindungen in eine KCl-Lösung eingeleitet, dort hydrolysiert und die Änderungen der Acidität der Lösung durch Leitfähigkeitsmessung verfolgt. Dadurch ist die Methode auf Verbindungen mit Si-Cl-Gruppen beschränkt. Sie ermöglicht nicht die gaschromatographische Abtrennung reiner Verbindungen.

Bei der Untersuchung der Pyrolyseprodukte von $Si(CH_3)_4$ (31) und der Methylchlorsilane (32) stellte sich wiederholt die Aufgabe, aus Gemischen empfindlicher Verbindungen ähnlichen Typs auch diejenigen zu erfassen, die nur in sehr geringen Anteilen vorliegen. Die Isolierung erfordert dann meist großen Aufwand. Es ist daher sehr nachteilig, daß für die Molekulargewichtsbestimmung bereits relativ große Substanzmengen benötigt

werden, die für die weitere Untersuchung oft verloren sind. Es waren daher einfache Anordnungen zu entwickeln, die eine Molekulargewichtsbestimmung auch mit ganz geringen Substanzmengen gestatten und die

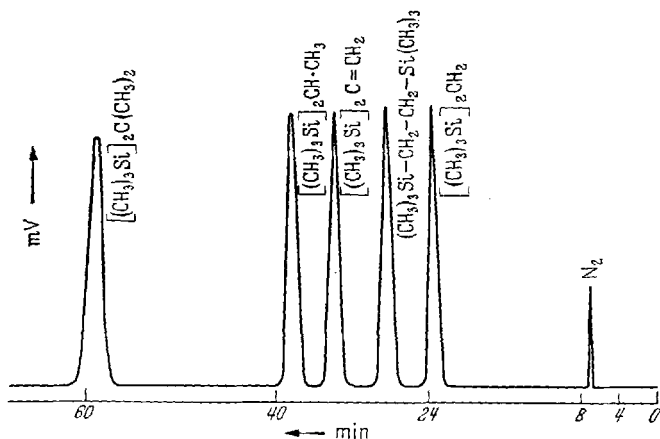


Abb. 3. Trennung von Verbindungen mit zwei Si-Atomen. Säule: Silicofett/Sterchamol, Länge 10,5 m $180^\circ C$, 38 ml He /min

nach Möglichkeit nicht die vorherige Isolierung der betreffenden Verbindung voraussetzen. So wertvoll die Bestimmung des Molgewichts bei der massenspektrometrischen Untersuchung einer Substanz (Masse des Molekelions) ist, so hat dieses Verfahren, zumal bei aggressiveren

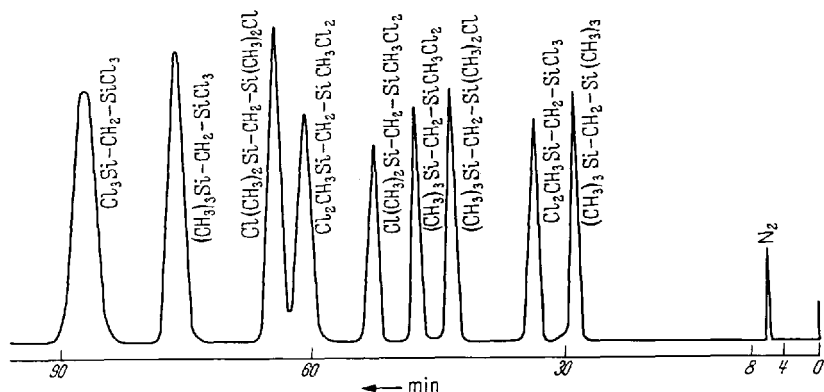


Abb. 4. Trennung von SiCl-haltigen 1,3-Disila-propanen. Säule: Siliconfett-Sterchamol, Länge 12 m 180° C, 35 ml He/min

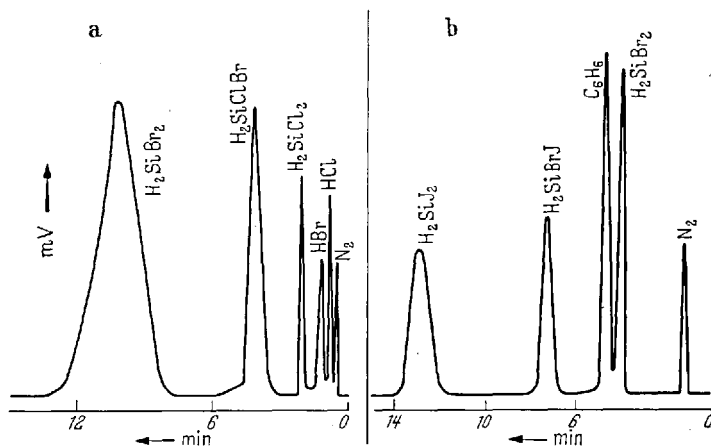


Abb. 5a u. b. Trennung SiH-haltiger Halogensilane. Säule: Siliconfett-Sterchamol, Länge 3 m, 40 ml He/min; a) 25° C; b) 90° C

Verbindungen, seine Schwierigkeiten. Als zweckmäßig hat sich eine Anordnung erwiesen, die direkt mit der gaschromatographischen Trennung eines Substanzgemisches mit Hilfe weiterer Wärmeleitfähigkeitsmessungen die Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gasdichte ermöglicht.

Die Bestimmung der Gasdichte mit einer Gaswaage für strömendes Gas ist beschrieben worden (88), wobei die Autoren das von JAMES und

MARTIN (89) angegebene Gasdichtemeter benutzen. Diese Anordnung beruht darauf, daß in dem Detektor der Gasstrom so aufgeteilt wird, daß keine Druckdifferenzen entstehen, solange keine Dichteunterschiede im Gas vorhanden sind. Dichteunterschiede zwischen dem Vergleichsgas und der zu untersuchenden flüchtigen Substanz führen zu Druckdifferenzen, die sich durch einen Strom des Vergleichsgases über einen Verbindungsweg ausgleichen, in dem ein Heizdraht und zwei Thermo-elemente liegen. Sobald dieser Druckausgleich erfolgt, zeigen die beiden Thermo-elemente eine durch den Gasstrom bedingte Temperaturdiffe-

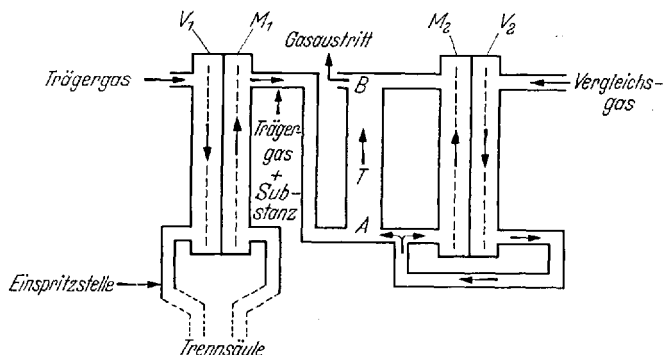


Abb. 6. Schema der Anordnung zur Bestimmung des Molgewichtes bei der gaschromatographischen Trennung. T Senkrecht stehendes Rohr, 130 mm hoch, $\varnothing$ 12 mm. Verbindung V_1 mit M_2 und T aus Kupferrohr $\varnothing$ 5 mm. V_1 und V_2 Vergleichszellen; M_1 und M_2 Meßzellen; V_1 und M_1 sowie M_2 und V_2 sind Wärmeleitfähigkeitszellen, die in je einem Meßkammerblock (Firma Siemens) vereinigt sind. Die Zelle zur Messung der Gasdichte steht im Thermostaten der Trennsäule

renz, die über den erzeugten Thermostrom die Messung ermöglicht. Zur Molekulargewichtsbestimmung wird eine Substanz (K) bekannten Molekulargewichts mit der zu bestimmenden Verbindung (x) chromatographiert. Es sind jeweils Chromatogramme mit zwei verschiedenen Trägergasen erforderlich, z.B. H_2 und N_2 , aus denen sich nach Bestimmung der Flächen mittels einer angegebenen Formel das Molgewicht der zu bestimmenden Verbindung ergibt. Dieses so sinnvolle Verfahren wird durch folgende Umstände erschwert: Die erfolgreiche Durchführung setzt sehr konstante Strömungsgeschwindigkeiten von Trägergas und Vergleichsgas voraus, und die beiden Chromatogramme müssen unter genau gleichen Bedingungen aufgenommen werden. Die Zelle selbst ist relativ kompliziert und damit anfällig. Mit einer einfachen Anordnung von Wärmeleitfähigkeitszellen läßt sich über eine einzige Messung das Molgewicht eines unbekannten Stoffes bestimmen (27). Die Anordnung gibt Abb. 6 wieder.

Das Vergleichsgas, z.B. He, strömt nach dem Passieren der Vergleichszelle 2 (V_2) teilweise durch die Meßzelle 2 (M_2) und zum Teil zusammen mit dem aus der Meßzelle 1 von der Trennsäule kommenden

Gasgemisch durch das senkrecht stehende Rohr *T*. Im Punkt *B* vereinigt es sich wieder mit dem über die Meßzelle 2 gelaufenen Vergleichsgas. Die Strömungsgeschwindigkeit des Vergleichsgases (He) in Meßzelle 2 steigt, sobald aus der Trennsäule über Meßzelle 1 von *A* nach *B* eine Substanz höherer Dichte einströmt. Die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit wird durch Abkühlung des Heizdrahtes der Meßzelle 2 meßbar. Da eine Beziehung zwischen der Dichte des von *A* nach *B* aufsteigenden Gasgemisches und der Änderung der Strömungsgeschwindigkeit des Vergleichsgases (He) in Meßzelle 2 besteht, wird die Temperaturänderung des Heizdrahtes der Meßzelle 2 ein Maß für die Dichte der nacheinander aus der Trennsäule über Meßzelle 1 austretenden Substanzen. Es muß dabei bedacht werden, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Vergleichsgases (He) etwa doppelt so hoch ist wie die des aus Meßzelle 1 austretenden Gases, damit dieses keinesfalls in Meßzelle 2 gelangt, weil man sonst falsche Werte erhalten würde. Das Prinzip dieser Dichtebestimmung beruht demnach darauf, daß das zu bestimmende Gas schwerer ist als das Trägergas und dementsprechend den Durchgang des Vergleichsgases He über die senkrecht stehende Strecke *A—B* hemmt und im entsprechenden Maße dessen Strömungsgeschwindigkeit über *M*₂ erhöht. Damit wird die in Meßzelle 2 über die Wärmeleitfähigkeitsmessung faßbare Änderung der Strömungsgeschwindigkeit ein Maß für die Dichte der aus der Säule austretenden Substanzen.

In Abb. 7 ist das Verhältnis der in Meßzelle 1 und 2 gemessenen Peakhöhen der Chromatogramme einiger Testsubstanzen gegen das Molgewicht aufgetragen. Die Werte liegen auf einer Geraden. Somit wird die Molekulargewichtsbestimmung einzelner Verbindungen in einem Gemisch möglich, wenn dieses zwei Verbindungen bekannten Molgewichtes enthält, von denen eine das Trägergas sein kann. Die für eine Anzahl von Siliciumverbindungen bestimmten Werte weichen um $\pm 5\%$ von der berechneten ab. Um zu brauchbaren Werten zu gelangen, müssen die Unterschiede in den Retentionszeiten der verschiedenen Substanzen so bemessen werden, daß die erste Substanz die Meßapparatur verlassen hat, bevor die nächste eintritt. Außerdem muß die Temperatur des Heizdrahtes in Zelle 1 so gewählt werden, daß sich dort keine

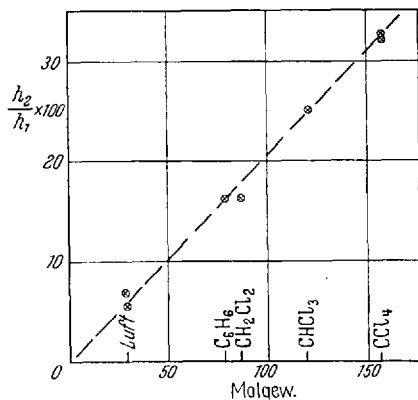


Abb. 7. Darstellung des Verhältnisses der Peakhöhen $\frac{h_2}{h_1} \cdot 100$ der Chromatogramme von Testsubstanzen gegen das Molgewicht

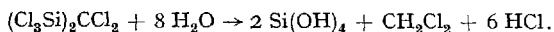
Substanz zersetzt, weil sonst Fehler in der Dichtebestimmung auftreten. Brauchbare Werte werden immer erhalten, wenn das Substanzgemisch verdampfbar ist und im Gaschromatographen eine hinreichende Auftrennung erfolgt.

2. Zur Spaltung der Si—C-Bindung

Für die Entwicklung der Chemie der Silicium-Methylen-Verbindungen war neben den Methoden der Elementaranalyse (104), (79) die Kenntnis geeigneter Spaltungsreaktionen unerlässlich, die eine Grundlage für analytische und präparative Methoden ergaben.

a) Alkalische Spaltung. Die Si—C-Bindung in den Methylsilanen und Silicium-Methylen-Verbindungen ist so beständig, daß sie einem übersichtlichen alkalischen Abbau nicht zugänglich ist (116). Sie ist aber schwach polar, und so ist es verständlich, daß die Hydrolysebeständigkeit der Si—C-Bindung in einfachen Methylsilanen zurückgeht, wenn in der CH_3 -Gruppe H durch Cl ersetzt wird (103). Angelsächsische Autoren (82), (14) beobachteten, daß an C-chlorierten Methylsilanen eine alkalische Spaltung der Si—C-Bindung auftritt, bei der ein Chlormethan entsteht, das der Chlorierungsstufe der Si— CH_3 -Gruppe entspricht. Das ermöglicht die Ausarbeitung einer quantitativen Gruppenbestimmung, wenn die Bedingungen bekannt sind, unter denen die Spaltung quantitativ erfolgt, und dabei ausschließlich das Methanderivat der Chlorierungsstufe der Siliciumverbindung entsteht. Deshalb wurde die Hydrolyse verschieden chlorierter Methylsilane bei wechselnder Alkalität durchgeführt und die gebildeten Chlormethane quantitativ gaschromatographisch bestimmt (41). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus der Si— CHCl_2 - und Si— CCl_3 -Gruppe entstehen bei bestimmter Alkalität nur CH_2Cl_2 bzw. HCCl_3 . Die Si— CH_2Cl -Gruppe ist erheblich beständiger, und hier spaltet sich neben der Si—C- auch teilweise die C—Cl-Bindung, so daß CH_3Cl und Cl-Ionen nebeneinander auftreten. Da aber unter diesen Bedingungen nur diese Gruppe aus der C—Cl-Bindung Cl-Ionen bildet, ist die quantitative Bestimmung aller Gruppen nebeneinander möglich, wenn man neben der gaschromatographischen Bestimmung auch die Cl-Ionenkonzentration in der Lösung vor und nach der Hydrolyse bestimmt. Um eine Grundlage für die Bestimmung der CH_2 -Gruppe zwischen zwei Si-Atomen zu erhalten, wurde die Photochlorierung des $\text{Cl}_3\text{Si—CH}_2\text{—SiCl}_3$ zum $\text{Cl}_3\text{Si—CCl}_2\text{—SiCl}_3$ untersucht, die sich praktisch ohne Spaltung der Molekel vollzieht. Aus $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ bildet sich bei der Hydrolyse ein Mol CH_2Cl_2 nach



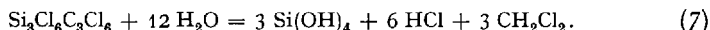
Hier wird bereits der Unterschied zwischen der $\text{>Si—CCl}_2\text{H}$ - (I) und $\text{>Si—CCl}_2\text{—Si<}$ -Gruppe (II) sichtbar. Während (I) in neutraler Lö-

Tabelle 1. *Versuche zur quantitativen Abspaltung von H_2CCl_2 bzw. $HCCl_3$ aus $CH_3(CHCl_2)SiCl_2$; $CH_3(CCl_3)SiCl_2$ und $Cl_3SiCCl_2SiCl_3$*

Nr.	Substanz	Einwaage mg	NaOH %	Berechnetes Volumen des Chlormethans in ml	Gefundenes Volumen des Chlormethans in ml	
1	$CH_3(CHCl_2)SiCl_2$	220,6	30	25,0	24,5	CH_2Cl_2
2	$CH_3(CHCl_2)SiCl_2$	364,1	10	41,3	40,9	CH_2Cl_2
3	$CH_3(CHCl_2)SiCl_2$	436,0	10	49,4	50,6	CH_2Cl_2
4	$CH_3(CHCl_2)SiCl_2$	316,7	n/10	35,8	34,5	CH_2Cl_2
5	$CH_3(CHCl_2)SiCl_2$	354,2	sauer	40,2	0	CH_2Cl_2
6	$CH_3(CHCl_2)SiCl_2$	237,7	neutral	26,6	19,1	CH_2Cl_2
7	$CH_3(CCl_3)SiCl_2$	218,7	30	21,0	1,7 + 18,3	CH_2Cl_2 + $CHCl_3$
8	$CH_3(CCl_3)SiCl_2$	221,3	sauer	24,4	20,2	$CHCl_3$, kein CH_2Cl_2
9	$Cl_3SiCCl_2SiCl_3$	328,7	30	20,9	19,9	CH_2Cl_2
10	$Cl_3SiCCl_2SiCl_3$	540,9	10	34,5	35,3	CH_2Cl_2
11	$Cl_3SiCCl_2SiCl_3$	477,6	3	30,4	31,4	CH_2Cl_2
12	$Cl_3SiCCl_2SiCl_3$	504,3	3	32,2	32,4	CH_2Cl_2
13	$Cl_3SiCCl_2SiCl_3$	469,7	n/10	29,7	28,4	CH_2Cl_2
14	$Cl_3SiCCl_2SiCl_3$	429,5	neutral	27,4	28,0	CH_2Cl_2
15	$Cl_3SiCCl_2SiCl_3$	518,4	sauer	32,9	2,5	CH_2Cl_2

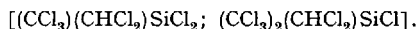
Bei den Versuchen Nr. 1 bis 3, 5, 6, 7, 8, 9 bis 12 und 15 wurden 20 ml Lösung verwendet, bei Nr. 4 40 ml, bei Nr. 13 und 14 je 80 ml. Die Lösungen wurden stets 30 min gekocht.

sung nur teilweise CH_2Cl_2 bildet, wird (II) quantitativ gespalten. Ein weiteres Beispiel für diesen Abbau und die Gruppenbestimmung findet sich in der ringförmigen Verbindung $(SiCl_2-CH_2)_3$ (23). Bei der Photochlorierung konnte eine vollständige Chlorierung aller CH-Gruppen und die Isolierung des $(SiCl_2-CCl_2)_3$ (42) erreicht werden. Wenn in der Ausgangsverbindung $(SiCl_2-CH_2)_3$ wirklich nur CH_2 -Gruppen im Ring und keine CH_3 -Gruppen als Substituenten vorkommen, sollte bei der hydrolytischen Spaltung die berechnete Menge CH_2Cl_2 entstehen nach



Die gemessenen Werte stimmen mit den berechneten gut überein (42). Diese Methode der Gruppenbestimmung setzt bei chlorfreien Methylsilanen eine übersichtliche Chlorierung voraus.

Bei der Photochlorierung der Methylchlorsilane erfolgt die Aufnahme von Chlor um so leichter, je mehr Chlor ($SiCl$ -Gruppen) bereits in der Molekel gebunden ist (105), (106). Es wird die sterisch mögliche Endstufe erreicht. So bildet sich aus CH_3SiCl_3 das CCl_3SiCl_3 , ohne daß die niederen Chlorierungsstufen überhaupt mit Sicherheit gefaßt werden können. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim $(CH_3)_2SiCl_2$ und $(CH_3)_3SiCl$, bei denen jedoch je eine CH-Gruppe erhalten bleibt



Die Photochlorierung der CH_2 -Gruppe zwischen zwei Si-Atomen wurde bereits früher unter verschärften Reaktionsbedingungen (35 Std, Temperatur bis 240°C) am $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{SiCl}_3$ durchgeführt (91). Es bildet sich $\text{Cl}_3\text{SiCCl}_2\text{SiCl}_3$, während eine teilweise Aufspaltung der Molekel eintritt. Diese läßt sich bei milderen Reaktionsbedingungen vermeiden (Lösungsmittel CCl_4). Die niedere Chlorierungsstufe konnte nicht gefaßt werden (41). Ganz entsprechend sind die Verhältnisse bei der Photochlorierung des $(\text{SiCl}_2-\text{CH}_2)_3$ zum $(\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2)_3$.

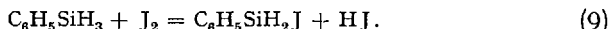
b) Spaltung mit Halogenwasserstoffen und Halogenen. So vorteilhaft diese alkalische Spaltungsreaktion in vielen Fällen auch ist, so hat sie den großen Nachteil, daß die Si-haltige Komponente des Spaltproduktes nicht faßbar ist, da sie über die sich zunächst bildende SiOH -Gruppe in höhermolekulare Produkte übergeht. Es war deshalb beabsichtigt, in bestimmten Fällen die Spaltungen der Si—C-Bindungen so durchzuführen, daß definierte Siliciumverbindungen entstehen. Das wäre möglich, wenn die Spaltung mit Halogen oder HX erfolgte, da dabei die Si—X-Gruppe zu erwarten ist. Es sind einige Arbeiten (100), (16) bekannt, die Spaltungen mit Metallhalogeniden beschreiben. Sie führen aber zu keinem ermutigenden Ergebnis, da meist unübersichtliche Disproportionierungen auftreten. Nachdem die Bedingungen zur gaschromatographischen Trennung Si—H- und SiCl -haltiger Verbindungen vorlagen, konnte die Umsetzung verschiedenster Organosilane mit Halogen und Halogenwasserstoffen erneut in Angriff genommen werden, da nun sehr kleine Mengen präparativ aufgearbeitet werden konnten und der Ablauf der Umsetzung durch gaschromatographische Untersuchung kleiner Proben laufend zu kontrollieren ist. Diese Untersuchungen führten nicht in allen Fällen zu einem befriedigenden Abschluß, aber bei den verschieden substituierten Phenylsilanen wurden übersichtliche Ergebnisse erhalten (36).

Bei der Einwirkung von J_2 auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ ist eine exotherme Reaktion zu beobachten, bei der niedrigsiedende Substanzen entstehen, so daß eine alleinige Jodierung der SiH -Gruppen des Phenylsilans auszuschließen ist. Die flüchtige Fraktion enthält zu gleichen Teilen Benzol und SiH_3J , und das eingesetzte $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ wird völlig verbraucht (43). Als höhersiedendes Reaktionsprodukt kann das $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ isoliert werden, so daß die Beobachtung durch folgende Gleichung

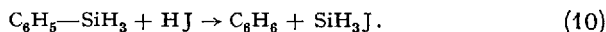


wiedergegeben wird. Es ist auffallend, daß bei der Umsetzung Benzol entsteht, das nicht durch eine direkte Spaltung der Si—C-Bindung mit J_2 gebildet werden kann. Das neben dem SiH_3J zunächst erwartete Jodbenzol tritt auch nicht in Spuren auf, wie die gaschromatographische Untersuchung ergab. Die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ bei der Umsetzung

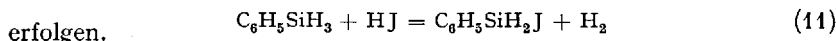
von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ mit J_2 schließt das Auftreten von HJ ein nach:



Wenn bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SiH}_3$ mit J_2 Benzol entsteht, so ist anzunehmen, daß die Spaltung der Si—C -Bindung durch HJ erfolgt nach:

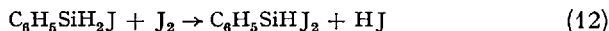


Offenbar beginnt die Reaktion nach Gl. (9) mit der Jodierung der SiH_3 -Gruppe. Der dabei gebildete HJ reagiert nach Gl. (10) weiter. Das veranlaßte, die Umsetzung zwischen $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ und HJ zu untersuchen. Leitet man oberhalb Raumtemperatur HJ in Phenylsilan ein, so beobachtet man die Bildung von Benzol und SiH_3J , aber daneben entsteht auch $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$. Die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ muß nach Gl. (11)



erfolgen. Gl. (11) steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen russischer Autoren (121) an Alkylsilanen. In Abb. 8 ist das Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte wiedergegeben (Abb. 8a die niedrigsiedenden, 8b die hochsiedenden Anteile). Es treten außer C_6H_6 , SiH_3J , nicht umgesetztem $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ keine weiteren Substanzen auf.

Bei tiefen Temperaturen tritt die Reaktion nach Gl. (11) gegenüber der Reaktion nach Gl. (10) zurück. Kondensiert man auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ Jodwasserstoff, läßt das verflüssigte Gemisch 1 Std stehen (-40°C) und kondensiert anschließend durch entsprechendes Kühlen das Reaktionsgemisch einige Male um, so ist festzustellen, daß das $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ vollständig verbraucht wird und daß kein $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ entsteht. Zwischen $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ und J_2 ist bei Zimmertemperatur keine Reaktion zu beobachten, beim Erwärmen entstehen jedoch Benzol, H_2SiJ_2 und SiJ_4 . Die Bildung dieser Verbindungen ist nicht durch eine Spaltung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SiH}_2\text{J}$ mit Jod zu erklären, da kein Jodbenzol entsteht (35). Da äquivalente Mengen Benzol auftreten, muß die Aufspaltung mit HJ erfolgen, der nach:



gebildet werden kann und mit der Ausgangsverbindung nach

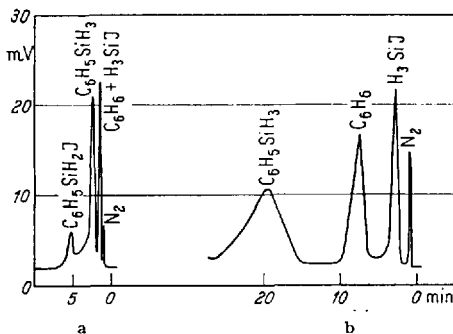
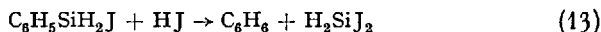
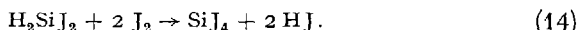
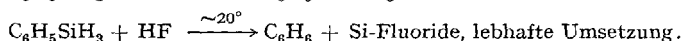
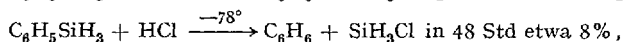
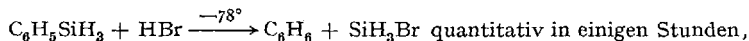
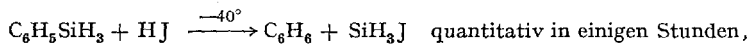


Abb. 8a u. b. Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ und HJ . a Die niedrigsiedenden Anteile. Säule: Siliconöl, Kiesels gel 20:100, Länge 1,2 m, $T = 55^\circ\text{C}$, H_2 Trärgas, Strömungsgeschwindigkeit 40 ml/min. b Die hochsiedenden Anteile. Säule: Siliconöl, Kiesels gur 10:100, Länge 1,20 m, $T = 200^\circ\text{C}$, Trärgas H_2 , Strömungsgeschwindigkeit 40 ml/min

weiterreagiert. Sobald einmal H_2SiJ_2 vorliegt, reagiert dieses mit J_2 weiter nach:



Reaktion (14) erfolgt leicht und liefert HJ für die Spaltung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ nach Gl. (13). Die Reaktion nach Gl. (12) gibt lediglich den Anstoß für die Umsetzung und tritt dann zurück, da der zur Spaltung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ erforderliche HJ leichter durch Jodierung des H_2SiJ_2 gebildet wird. Es kann ausgeschlossen werden, daß SiJ_4 durch Spaltung des vorher durch Jodierung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ gebildeten $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiJ}_3$ entsteht. Diese Beobachtungen veranlaßten die Frage nach der Spaltungsmöglichkeit verschieden substituierter Phenylsilane und der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Halogenwasserstoffe bei der Spaltung (36). Die Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ mit HJ, HBr, HCl (niedrige Temperatur, ohne Lösungsmittel, ohne Katalysator) ergibt folgendes Bild:



Während HJ und HBr etwa gleich schnell reagieren, bleibt im gleichen Zeitraum die Spaltung mit HCl aus, und erst nach zwei Tagen sind etwa 8% des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ umgesetzt. Bei der Umsetzung mit HJ, HBr, HCl und auch HF ist die Spaltung gegenüber der Reaktion



bevorzugt.

Der Wasserstoff der SiH-Gruppe hat den Charakter eines schwach negativen Substituenten. Wenn wir eine SiH- in eine SiJ-Gruppe überführen, so haben wir einen stärker negativen Substituenten am Silicium eingeführt. Die Spaltung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ verläuft unter gleichen Bedingungen erheblich langsamer als die des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$. Untersucht man Derivate des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$, in denen SiH-Gruppen durch andere Substituenten (bevorzugt negativere) ersetzt sind, auf ihr Verhalten gegen die verschiedenen Halogenwasserstoffe (ohne Katalysator und ohne Lösungsmittel), so gelangt man zu dem in Tabelle 2, 3, 4 und 5 dargestellten Ergebnis.

Das $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ (Nr. 2, Tabelle 2) wird mit HJ relativ leicht gespalten. Die Reaktion verläuft im ersten Schritt zu Benzol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ und dann weiter zu Benzol und SiH_2J_2 . Am negativer substituierten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ (Nr. 5) erfolgt die Spaltung erheblich langsamer und beim $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHBr}_2$ (Nr. 8) bleibt sie bereits ganz aus. Daß im Falle des $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ das Ausbleiben der Spaltung vom Fehlen der

Tabelle 2. Reaktionen von Phenylsilanen mit HJ bei -40°C

	Bemerkungen	Relative Elektro- negativität
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$	lebhaftete Umsetzung	5
2. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2 + 2\text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{J}_2$	deutliche Umset- zung nach 2 Std	5,9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2 + \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J} + \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{J}_2$		
3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3 + \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_3\text{J}$	in 2 Std quant.	6,3
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J} + \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{J}_2$	in 10 Std quant.	4,7
5. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl} + \text{HJ} = 1 \text{ Mol } \text{C}_6\text{H}_6 +$ Si-Halogenide	in 53 Std 68 % umgesetzt	6,8
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br} + \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Si-Halogenide}$	in 3 Tagen quant.	7,0
7. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Si-Halogenide}$	in 4 Tagen quant.	7,2
8. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHBr}_2 + \text{HJ} = \text{keine Reaktion}$	nach 7 Tagen	7,7
9. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 + \text{HJ} = \text{keine Reaktion}$	nach 7 Tagen	7,7
10. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 + \text{HJ} = \text{keine Reaktion}$	nach 7 Tagen	9,0
11. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3 + \text{HJ} = \text{keine Reaktion}$	nach 5 Tagen	12,0
12. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2 + \text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Si-Verbindung}$	nach 3 Tagen	

Si—H-Gruppen unabhängig ist, erkennt man an der Reaktion des $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (Nr. 12) mit HJ und besonders am $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (Nr. 1, Tabelle 2), das die im Verhältnis zum Wasserstoff der SiH-Gruppe weniger negative CH_3 -Gruppe enthält. Hier erfolgt sehr glatt die Spaltung in Benzol und $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$. Ähnliche Verhältnisse finden wir bei den Umsetzungen verschiedener Phenylsilane mit HBr, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind. Auch hier ist festzustellen, daß mit negativer Substitution die Spaltung langsamer abläuft und beim $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ ganz ausbleibt, während das $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ unter gleichen Bedingungen leicht in Benzol und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ gespalten wird.

Tabelle 3. Reaktionen von Phenylsilanen mit HBr bei -78°C

	Bemerkungen	Relative Elektro- negativität
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	lebhaftete Umsetzung	5,0
2. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2 + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$	lebhaftete Umsetzung	5,9
3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3 + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_3\text{Br}$	in 2 Std quant.	6,3
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J} + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Si-Halogenide}$	in 7 Tagen quant.	6,7
5. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br} + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{Br}_2$	in 6 Tagen 63 % umgesetzt	7,0
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Si-Halogenide}$	in 3 Tagen 20 % umgesetzt	7,2
7. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 + \text{HBr} = \text{keine Reaktion}$	nach 7 Tagen	7,7
8. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3 + \text{HBr} = \text{keine Reaktion}$	nach 7 Tagen	9,0

Dieses Verhalten finden wir schließlich bei Umsetzungen mit dem im allgemeinen schwerer reagierenden HCl (Tabelle 4) bestätigt.

Tabelle 4. *Reaktionen von Phenylsilanen mit HCl bei -78°C*

	Bemerkungen	Relative Elektro- negativität
1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	in 30 min quant.	5,0
2. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$	in 48 Std 45 % umgesetzt	5,9
3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_3\text{Cl}$	in 48 Std 8 % umgesetzt	6,3
4. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl} + \text{HCl} = \text{keine Spaltung}$	nach 6 Tagen	6,8
5. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{HCl} = \text{keine Reaktion}$	nach 4 Tagen	7,2

Schließlich sind in Tabelle 5 Umsetzungen einiger Phenylsilane mit HF (ohne Katalysator) zusammengestellt.

Tabelle 5. *Reaktionen einiger Phenylsilane mit HF bei 20°C*

	Relative Elektro- negativität
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + \text{HF} = \text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_3\text{SiF}$	5,0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2 + \text{HF} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{F}$	5,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3 + \text{HF} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Si-Fluoride} (\text{SiH}_3\text{F})$	6,3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{F} + \text{HF} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Si-Fluoride} (\text{SiH}_2\text{F}_2)$	8,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiBr}_3 + 3\text{HF} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_3 + 3\text{HBr}$	8,4

Die am $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{F}$ noch zu beobachtende Spaltung der Si-Phenylgruppe bleibt am $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiBr}_3$ aus. Hier erfolgt lediglich ein Austausch des Halogens.

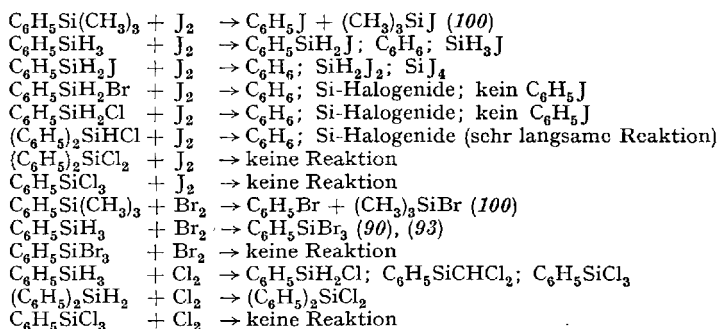
Aus den in den Tabellen 2–5 dargestellten Ergebnissen ist zu ersehen, daß alle Halogenwasserstoffe bestimmte Derivate des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ unter Bildung von Benzol und der entsprechenden Siliciumverbindung zu spalten vermögen, daß aber HJ und HBr leichter reagieren als HCl. Bei der Reaktion verschiedener Derivate des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ mit dem gleichen Halogenwasserstoff erfolgt die Si-Phenyl-Spaltung immer langsamer, je negativer die Substituenten am Silicium werden und bleibt schließlich ganz aus. In den Tabellen 2–5 sind die Phenylsilane nach abnehmender Reaktionsbereitschaft angeordnet. Die Zahlenwerte der relativen Elektronegativität sind mit angegeben. Man erkennt, daß die nach abnehmender Neigung zur Spaltungsreaktion angeordnete Folge der Verbindungen der Anordnung nach steigender Elektronegativität entspricht. Die angegebenen Zahlenwerte der relativen Elektronegativität beziehen sich auf die drei Substituenten am Silicium. Die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$ ist darin nicht berücksichtigt, da sie in allen Verbindungen auftritt und daher ohne Einfluß auf die relativen Unterschiede in dieser Reihe ist. Die Elektronegativitätswerte der Substituenten H, Cl, Br, F sind der Zusammenstellung von PAULING (98) entnommen. Die Werte für C_6H_5

(1,67) und CH_3 (1,65) stammen aus Angaben von NEBERGALL (94), der diese aus spektroskopischen Untersuchungen an einer Reihe von SiH-haltigen Derivaten des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ unter Verwendung der Werte von PAULING ableitete.

Nach Tabelle 2—5 werden Phenylsilane mit der relativen Elektro-negativität von 7 durch HJ und HBr (-40 bzw. -78°C , ohne Lösungsmittel, ohne Katalysator) nur noch sehr langsam und solche vom Wert 7,7 und höher nicht mehr gespalten. Mit HCl verläuft die Spaltung bei Phenylsilanen mit dem Wert von 6,3 bereits langsam und bleibt von 6,8 an aus. HF spaltet bei Zimmertemperatur und ohne Katalysator noch eine Verbindung mit dem Wert 8,2, aber bei 8,4 bleibt die Spaltung aus. Diese Zahlenwerte ermöglichen es, abzuschätzen, ob bei einem Phenylsilan noch eine Umsetzung mit einem Halogenwasserstoff zu erwarten ist und ob diese schnell oder langsam verläuft.

In Tabelle 6 sind die Reaktionen einiger Phenylsilane verschiedener Elektronegativität mit den Halogenen zusammengestellt (36).

Tabelle 6. *Reaktionen einiger Phenylsilane mit Halogen*

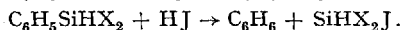
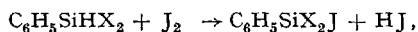


Danach wird das $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ mit J_2 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ gespalten, während $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ nicht mehr reagiert. Entsprechend spaltet $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ mit Br_2 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$, während $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiBr}_3$ kein Br_2 verbraucht. Es ist also auch hier wie bei den Reaktionen mit Halogenwasserstoffen zu beobachten, daß die Neigung zur Abspaltung der Si-Phenylgruppe mit Einführung negativer Substituenten am Silicium zurückgeht.

Die Reaktion des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ mit Br_2 in Lösungsmitteln ist von amerikanischen Autoren (90), (93) untersucht worden. Je nach der Menge des verwendeten Broms erhält man $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiBr}_3$ oder die SiH-haltigen Phenylbromsilane nebeneinander. Beim Einleiten von Chlor in $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ bildet sich je nach Reaktionsdauer ein Gemisch aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ und bei längerer Reaktionszeit nur $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$.

Neben der Halogenierung des $C_6H_5SiH_3$ mit Cl_2 und Br_2 (ohne Lösungsmittel) zu den Phenylhalogensilanen ist gaschromatographisch die Bildung von Benzol (1%) durch Spaltung mit dem entstehenden HX nachzuweisen, ähnlich bei der Chlorierung des $(C_6H_5)_2SiH_2$. Als Hauptprodukt entsteht im letzten Fall $(C_6H_5)_2SiCl_2$ (98%), daneben gaschromatographisch nachweisbar Benzol, C_6H_5Cl , $C_6H_5SiCl_3$, so daß neben der Chlorierung der SiH -Gruppen im geringen Umfang eine Spaltung der Si -Phenylgruppe sowohl mit Chlor als auch mit dem gebildeten HCl eintritt (36). Die Halogenierung der SiH -Gruppe bestimmt also den Ablauf der Reaktion. Solange SiH -Gruppen in der Molekel vorhanden sind, erfolgt deren Halogenierung, wodurch in den meisten Fällen der Einfluß der negativen Substituenten am Silicium so groß wird, daß nun die Spaltung der Si -Phenylgruppe ausbleibt.

Folgereaktionen sind bei den Umsetzungen mit Jod zu beobachten, z.B. $C_6H_5SiH_3$, $C_6H_5SiH_2J$, weil durch Einwirkung von J_2 höhere Jodierungsstufen des Phenylsilans nur außerordentlich schwer oder gar nicht erreicht werden und der durch die Jodierung der ersten SiH -Gruppe gebildete HJ leicht eine Spaltung der Si -Phenylgruppe in Benzol und ein SiH -haltiges Siliciumjodid bewirkt (43), (35). Die Umsetzungen laufen im Prinzip nach:



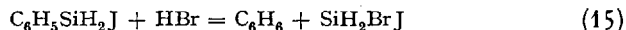
Dieses Verhalten wird bei einer Betrachtung der Bildungsenergien verständlich. Während die Halogenierung der SiH -Gruppe mit Chlor ($SiH + X_2 \rightarrow SiX + HX$) 63 kcal, mit Brom 35 kcal liefert, ergibt die entsprechende Umsetzung mit Jod nur 11 kcal und liegt etwa gleich mit dem Wert für die Spaltung der Si -Phenylgruppe mit HJ ($C_6H_5SiH_3 + HJ = C_6H_6 + SiH_3J$). Eine Spaltung mit HCl (6 kcal) oder HBr (12 kcal) ist also erheblich ungünstiger als die Umsetzung der SiH -Gruppe mit Cl_2 und Br_2 . Auch bei den Reaktionen von J_2 mit SiH -haltigen Derivaten des $C_6H_5SiH_3$ ist keine Spaltung unter Bildung von Jodbenzol zu beobachten. Die Umsetzung ist aber stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Während $C_6H_5SiH_3$ mit J_2 ohne Lösungsmittel in der Wärme $C_6H_5SiH_2J$, Benzol und SiH_3J bildet, entsteht bei Verwendung von C_2H_5J als Lösungsmittel fast ausschließlich $C_6H_5SiH_2J$ (43).

Aus der Betrachtung des experimentellen Materials ist zu erkennen, daß mit zunehmend negativem Charakter der Substituenten am Si -Atom die Reaktionsfähigkeit der $Si-C_6H_5$ -Gruppe zurückgeht. Diese chemischen Befunde stehen in Übereinstimmung mit spektroskopischen Untersuchungen, nach denen stark elektronegative Substituenten am Si -Atom benachbarte Bindungen verstärken (73), (83).

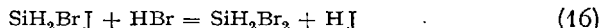
Aus den in den Tabellen 2—6 angegebenen Ergebnissen folgen einige Anwendungen für die präparative und analytische Seite dieses Gebietes.

Es ist naheliegend, daß man so einfach durchzuführende Reaktionen für präparative Zwecke auszunutzen versucht, wenn es sich bei den Reaktionsprodukten um Si-Verbindungen handelt, die sonst nur umständlich darzustellen sind. Die SiH-haltigen Brom- und Jod-silane waren vom SiH₄ aus durch Umsetzung mit HX bei höherer Temperatur in Anwesenheit von Al-halogenid zugänglich, wobei schwer zu trennende Substanzgemische entstehen (115), (17). Einige dieser Verbindungen, SiH₃J, SiH₂J₂, SiH₃Br, SiH₂Br₂, C₆H₅SiH₂Br, C₆H₅SiH₂Cl, lassen sich nun durch einfaches Aufkondensieren von HBr oder HCl auf C₆H₅SiH₃ oder (C₆H₅)₂SiH₂ gewinnen, wobei keine schwer zu entfernenden Nebenprodukte entstehen (37). Für den Ablauf der Spaltung von Phenylsilanen mit Halogenwasserstoffen ist die Elektronegativität der Substituenten am Si-Atom entscheidend. Deshalb ist es naheliegend, diese Reaktionen zur Bildung von SiH-haltigen Silanen mit verschiedenen Halogenatomen heranzuziehen, die nach C₆H₅SiH₂X + HY = C₆H₆ + SiH₂XY (X, Y = Halogen) zu erwarten sind. Dazu kommen die Umsetzungen C₆H₅SiH₂J + HBr, C₆H₅SiH₂Br + HJ, C₆H₅SiH₂Cl + HJ und C₆H₅SiH₂J + HCl in Betracht. Verbindungen C₆H₅SiHXY sind bei der Umsetzung von (C₆H₅)₂SiHCl mit HBr und HJ zu erwarten (38).

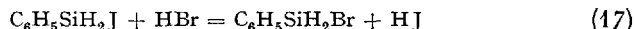
Läßt man auf C₆H₅SiH₂J bei -78° einen Überschuß an HBr einwirken, so beobachtet man die Bildung der äquimolaren Menge Benzol. Es ist demnach anzunehmen, daß wenigstens primär die Umsetzung nach



erfolgt. Neben Benzol ist lediglich SiH₂Br₂ zu isolieren. Da keine Siliciumjodide im Reaktionsprodukt auftreten, ist die Bildung des SiH₂Br₂ durch Disproportionierung des SiH₂BrJ auszuschließen und nach



zu erklären. Näheren Aufschluß erhält man durch Umsetzung des C₆H₅SiH₂J mit einem Mol HBr unter sonst gleichen Bedingungen. Nach 4 Tagen lagen nach der chemischen und gaschromatographischen Untersuchung HJ, Benzol, SiH₂Br₂, SiH₂J₂, SiH₂JBr und nicht umgesetztes C₆H₅SiH₂J vor, wobei Benzol, SiH₂Br₂ und HJ die Hauptbestandteile sind. Unter den Reaktionsprodukten fehlte C₆H₅SiH₂Br, und damit ist die Reaktion



und die Spaltung des C₆H₅SiH₂Br mit HBr zu SiH₂Br₂ auszuschließen, zumal diese langsamer erfolgt als die des C₆H₅SiH₂J. Demnach entsteht SiH₂Br₂ aus SiH₂BrJ und HBr nach Gl. (16). Bei der gaschromatographischen Untersuchung des gleichen Reaktionsproduktes war SiH₂BrJ in wechselnden Mengen und teilweise gar nicht festzustellen. Man

beobachtet eine Zunahme des SiH_2J_2 bei längerer Verweilzeit in der Säule und steigender Säulentemperatur; dabei verschwindet im Chromatogramm das dem SiH_2BrJ zuzuordnende Maximum (Abb. 9a, b). Dies ist durch eine Disproportionierung nach



zu erklären. Daneben scheint die Bildung von SiH_2J_2 durch Spaltung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ mit dem nach Gl. (16) entstehenden HJ kaum eine Rolle zu spielen.

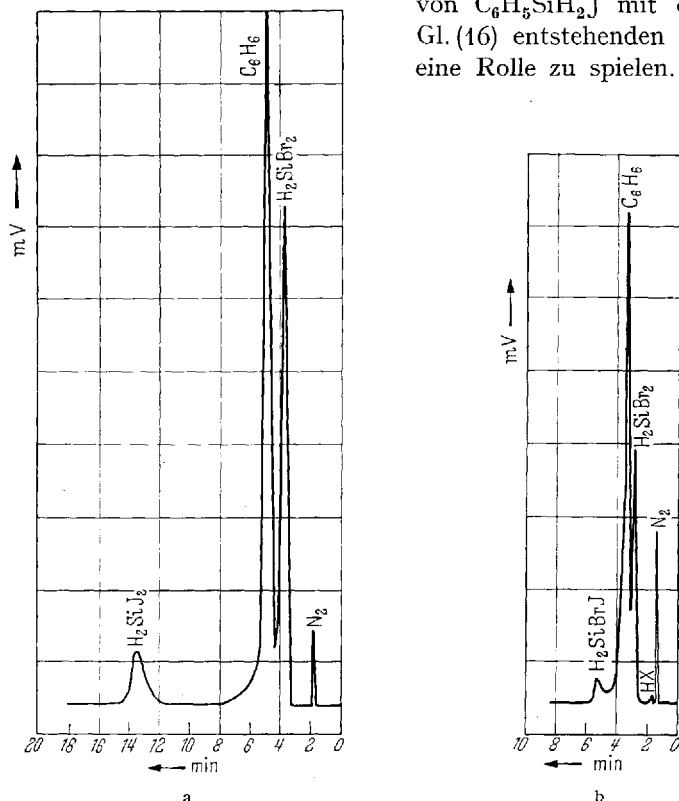
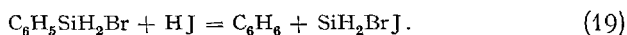


Abb. 9a u. b. Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ mit HBr. Säule: Perkin Elmer O; Länge 300 cm; Strömungsgeschwindigkeit 40 ml H_2 /min; T bei a) 90° C, bei b) 110° C

Der Halogenaustausch nach Gl. (16) legt es nahe, die Darstellung des SiH_2BrJ durch Umsetzung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ mit HJ zu versuchen. Durch Einwirkung von überschüssigem HJ (6 Tage) bei -40°C wird $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ quantitativ gespalten. Als Reaktionsprodukte treten Benzol und SiH_2BrJ neben wechselnden Mengen SiH_2Br_2 und SiH_2J_2 auf. HBr wird nicht gebildet. Die Reaktion verläuft nach



An der Trennsäule disproportioniert das SiH_2BrJ nach Gl. (18). Eine Trennung des SiH_2BrJ vom Benzol durch Destillation bei Normalbedingungen ist nicht gelungen. Es destillieren die Zersetzungsprodukte SiH_2Br_2 und SiH_2J_2 . Es ist noch nicht bekannt, wann die Disproportionierung einsetzt und wie sie zu umgehen ist.

Bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ mit HBr ist SiH_2ClBr zu erwarten. Bei Einwirkung von HBr auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ (-78°C) läßt sich nach Absieden des überschüssigen HBr bei langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur (Unterdruck wenige mm Hg) ein großer Teil des

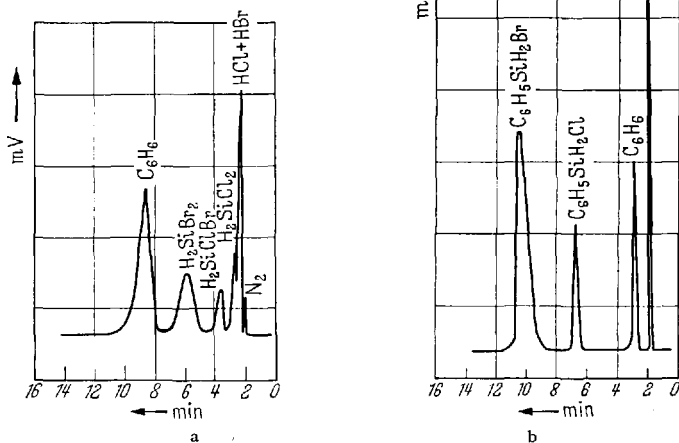
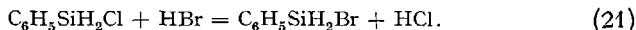
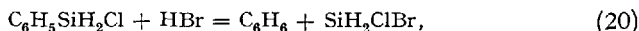
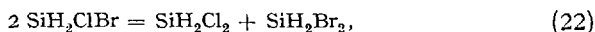


Abb. 10 a u. b. Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ mit HBr . a Die niedrigsiedenden Reaktionsprodukte. Säule: Kieselgur/Siliconöl DC 200, 100:20; Länge 120 cm; Strömungsgeschwindigkeit 40 ml H_2 /min; T 50°C . b Die höhersiedenden Reaktionsprodukte. Säule: Perkin Elmer O; Länge 300 cm; Strömungsgeschwindigkeit 40 ml H_2 /min; T 150°C

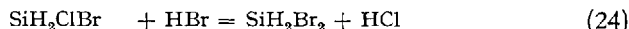
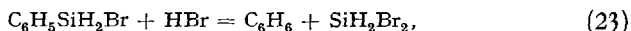
Reaktionsgemisches abdestillieren, der aus SiH_2Br_2 , SiH_2BrCl , SiH_2Cl_2 und Benzol besteht. Der verbleibende flüssige Rest enthält Benzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ (etwa 14% der eingesetzten Verbindung). Bei der Umsetzung entsteht HCl , und zwar entspricht dieser etwa einem Drittel des eingesetzten $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ (aus 0,03 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ entwickelten sich 0,012 Mol HCl (Abb. 10a, b). Diese Beobachtungen sind in folgender Weise zu deuten: Bei der Einwirkung von HBr auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ vollziehen sich zunächst die beiden Vorgänge



Bei höherer Temperatur, zumindest unter den Bedingungen der gaschromatischen Untersuchung, tritt Disproportionierung ein



wodurch die Bildung von SiH_2Cl_2 erklärt wird. In gewissem Umfang werden auch die Reaktionen

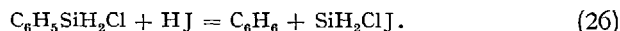


beteiligt sein, zumal SiH_2Br_2 in größerer Menge vorhanden ist, während nach Gl. (22) gleiche Mengen SiH_2Br_2 und SiH_2Cl_2 zu erwarten wären. Spaltungen des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br}$ mit HCl wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Br} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{ClBr}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{SiH}_2\text{Cl}_2$ sind auszuschließen, weil diese beiden Phenylsilane schon so negativ substituiert sind, daß sie von dem nur schwer reagierenden HCl (im Gegensatz zum HJ und HBr) nicht mehr gespalten werden (36). Dagegen läßt sich nicht abschätzen, wie weit die Umsetzung

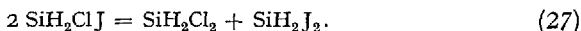


beteiligt ist. Die Bildung von SiH_2Cl_2 muß in jedem Fall über SiH_2ClBr erfolgt sein. Nach der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte scheint bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ mit HBr die Spaltung der Si-Phenylgruppe nach Gl. (20) und der Halogenaustausch nach Gl. (21) etwa gleich schnell zu verlaufen. Diese Überführung der SiCl -Gruppe mit HBr in die SiBr -Gruppe ist auch bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ mit HBr zu beobachten.

Für die Bildung des SiH_2ClJ erschien die Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ mit HJ geeignet. Die Einwirkung von HJ auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ bei -40°C führt innerhalb von 90 Std zur quantitativen Umsetzung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$. Das höchst siedende Reaktionsprodukt ist SiH_2J_2 (Sdp. 149°C). Es wird kein HCl gebildet. Im Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte treten neben Benzol SiH_2Cl_2 und SiH_2J_2 auf. Wie in den vorher beschriebenen Fällen beginnt die Umsetzung mit der Spaltung des Phenylsilans nach



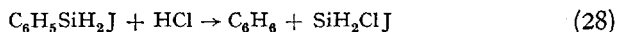
Dieses disproportioniert nach



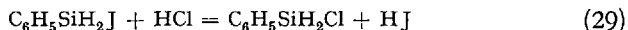
Da kein HCl gebildet wird, sind Reaktionen wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl} + \text{HJ}$ zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J} + \text{HCl}$ und damit die Bildung des SiH_2J_2 durch Spaltung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ mit HJ ausgeschlossen; ebenso die Überführung des nach Gl. (26) gebildeten SiH_2ClJ mit HJ in SiH_2J_2 und HCl . Die Bildung von SiH_2Cl_2 und SiH_2J_2 ist nur nach Gl. (27) zu erklären.

Setzt man $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ bei -78°C mit überschüssigem HCl um, so lassen sich nach 130 Std $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$, Benzol und SiH_2Cl_2 gaschromatographisch nachweisen und isolieren. Es hat sich HJ gebildet, während das eingesetzte $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ verbraucht ist und kein SiH_2J_2 entsteht.

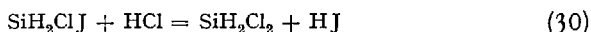
Das Benzol wurde durch Spaltung der Si-Phenylgruppe gebildet, aber es ist nicht anzunehmen, daß dies nach



erfolgt, weil $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ schon ein so negativ substituiertes Derivat des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ ist, daß es von HCl bei -78°C kaum noch gespalten werden kann (36). Aus der Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ ist zu schließen, daß die Umsetzung mit dem Halogenaustausch nach



beginnt. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ vermag sich nicht mit HCl zu Benzol und SiH_2Cl_2 weiter umzusetzen (36). Dagegen kann der nach Gl. (29) gebildete HJ das $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ nach Gl. (26) in Benzol und SiH_2ClJ spalten. Die Umsetzung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ mit HCl führt also über den Halogenaustausch nach Gl. (29) zur Reaktion des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ mit HJ. Der Unterschied zu der oben angeführten Umsetzung dieser beiden Verbindungen besteht neben niedrigerer Reaktionstemperatur (-78°C gegenüber -40°C) darin, daß der nach Gl. (29) gebildete HJ in überschüssigem HCl gelöst ist. So wird es verständlich, daß nach 130 Std noch $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ vorhanden ist [noch 40% berechnet auf vollständige Überführung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ nach Gl. (29)], während sich das $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ mit einem Überschuß von HJ bei -40°C nach 90 Std quantitativ umgesetzt hat. Auch bildet sich bei der Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ mit HCl kein SiH_2J_2 , das bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ mit HJ entsteht. Das Fehlen von SiH_2J_2 ist auf den Halogenaustausch nach

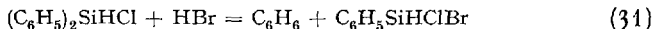


zurückzuführen. Die Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ mit HCl wird also durch die Reaktionen Gl. (29), (26), (30) beschrieben, wobei der Halogenaustausch nach Gl. (29) die Reaktion einleitet.

Bei den geschilderten Umsetzungen bildet sich in allen Fällen eine Verbindung SiH_2XY . Bei der Spaltung mit HJ treten keine Nebenreaktionen durch Austausch des Halogens am Silicium mit dem Halogen des Halogenwasserstoffes auf. Diese Reaktion macht sich bei Verwendung von HBr und HCl bemerkbar. Die Verbindungen SiH_2XY (SiH_2BrJ , SiH_2ClBr , SiH_2ClJ) disproportionieren beim Erwärmen und unter den Bedingungen der Gaschromatographie in SiH_2X_2 und SiH_2Y_2 .

Um die Eigenschaften eines SiH-haltigen Phenylsilans mit verschiedenen Halogenatomen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHXY}$) kennenzulernen, erschien die Umsetzung des (C_6H_5)₂SiHCl mit HBr geeignet, da nur die Abspaltung einer Si-Phenylgruppe mit HBr zu erwarten ist, denn das dabei entstehende Phenylsilan mit zwei Halogenatomen ist bereits so negativ substituiert, daß es unter diesen Bedingungen nicht mehr gespalten wird (38). Tatsächlich wird aus (C_6H_5)₂SiHCl und HBr (-78°C) etwa

1 Mol Benzol isoliert, so daß primär die Umsetzung nach



erfolgt ist. Es wurde nie beobachtet, daß sich mehr als 1 Mol Benzol bildet und Si-Verbindungen ohne eine Phenylgruppe entstehen. Es bildet sich aber HCl. Nach dreitägiger Umsetzung lagen etwa 42% von dem im eingesetzten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ enthaltenen Chlor als HCl vor. Nach Abdestillieren des Benzols enthält das Umsetzungsprodukt drei Verbindungen. Nach den chemischen Eigenschaften und den analytischen Daten handelt es sich um ein Gemisch verschiedener Phenylhalogensilane.

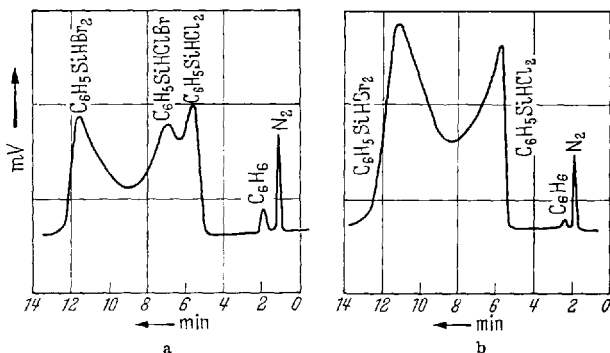
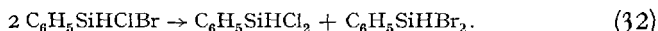


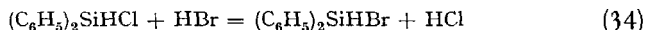
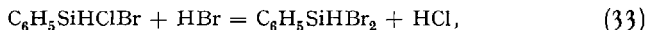
Abb. 11 a u. b. Gaschromatogramm der Reaktionsprodukte aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ und HBr. a Säule: Perkin Elmer 0; Länge 300 cm; T 205° C; Strömungsgeschwindigkeit 40 ml H_2 /min. b Nach neun Tagen. Säule: Perkin Elmer 0; Länge 150 cm; T 195° C; Strömungsgeschwindigkeit 40 ml He/min

Näheren Aufschluß ermöglicht die gaschromatographische Untersuchung. In dem Gaschromatogramm (Abb. 11) ist das Maximum 1 dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$, 3 dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHBr}_2$ zuzuordnen, wie der Vergleich mit den beiden gesondert dargestellten reinen Verbindungen ergab. Das zwischen den beiden liegende Maximum 2 entspricht dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHClBr}$. Beim längeren Stehen oder beim Erwärmen des Reaktionsgemisches entstehen keine neuen Komponenten, sondern $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHClBr}$ verschwindet zu Gunsten von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHBr}_2$. In Abb. 11 a und b sind Gaschromatogramme des gleichen Reaktionsgemisches dargestellt, von denen Abb. 11 b 9 Tage später als Abb. 11 a aufgenommen wurde. In Abb. 11 b ist das dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHClBr}$ zukommende Maximum 3 verschwunden. In zeitlich zwischen den Aufnahmen 11 a und b liegenden Chromatogrammen läßt sich die Abnahme von Maximum 2 verfolgen. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHClBr}$ besitzt also eine große Neigung zur Disproportionierung nach



Aus der Bildung von HCl und der Beobachtung, daß immer mehr $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHBr}_2$ als $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ entsteht, ist zu erkennen, daß die Umsetzung

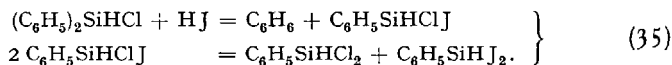
nicht ohne Nebenreaktionen verläuft. Für die HCl-Bildung kommen die Reaktionen



in Betracht. Das $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHBr}$ würde mit HBr zu Benzol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHBr}_2$ weiterreagieren. Spaltungen der Si-Phenylgruppe mit HCl sind in den vorliegenden Verbindungen nicht zu erwarten (36).

Eine Isolierung des reinen $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHClBr}$ ist auch bei vorsichtiger Destillation (Unterdruck) nicht gelungen. In den gewonnenen Fraktionen treten stets die drei Phenylhalogensilane auf.

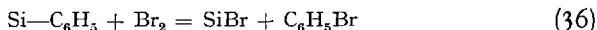
Bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ mit HJ sollte $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHClJ}$ gebildet werden. Es wurden nach Einwirkung eines Überschusses von HJ auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ (53 Std, -40°C) Benzol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ isoliert. Die Untersuchung dieser Umsetzung ist schwierig, weil die Phenyljodsilane weder gaschromatographisch zu erfassen noch zu isolieren sind. Die Bildung von Benzol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ ist wie folgt zu deuten:



Auf die Bedeutung der Si— C_6H_5 -Spaltung für die metallorganische Synthese Si-funktioneller Siliciummethylenen wird in Abschnitt V eingegangen.

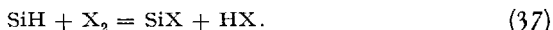
3. Zur quantitativen Bestimmung der Si— C_6H_5 - und SiH-Gruppen

Mit der Entwicklung der Chemie des Siliciums steigt das Bedürfnis nach einfach durchzuführenden Methoden der Gruppenbestimmung. Eine Grundlage für eine Si—Phenyl- und Si—H-Bestimmung bietet die Umsetzung mit Halogen. Über die Reaktionsfähigkeit der Si— C_6H_5 -Gruppe ist in Abschnitt II, 2b) berichtet worden. Eine Bestimmung dieser Gruppe setzt voraus, daß die Reaktion



quantitativ verläuft.

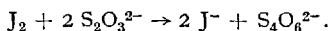
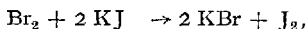
Auch die SiH-Gruppe reagiert mit Halogenen. So läßt sich z.B. Siloxen zu Bromsiloxenen (80), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiBr}_3$ (90), (93) bromieren. Dies veranlaßte die Ausarbeitung einer Bestimmung der SiH-Gruppe auf Grund der Reaktion



Die Festigkeit der SiH-Gruppe ist ebenfalls von den übrigen Substituenten am Si-Atom abhängig und erhöht sich mit deren Elektronegativität (73), (83). Daher kommt für eine allgemeiner anwendbare Bestimmungsmethode die Umsetzung mit Jod wegen der zu geringen Reaktionsfähigkeit kaum in Betracht [HSiCl_3 reagiert nicht mit Jod (12),

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ entfärbt J_2 nur sehr langsam in der Siedehitze (36)]. Dagegen bietet die Umsetzung mit Brom eine allgemeine Möglichkeit der SiH-Bestimmung nach Gl. (37), da hier die Reaktionsgeschwindigkeit genügend hoch ist und die unerwünschten Nebenreaktionen zurücktreten (39).

Sowohl die $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ - als auch die $\text{Si}-\text{H}$ -Gruppe lassen sich mit Brom nach Gl. (36) und (37) quantitativ bestimmen, wenn man die Spaltung mit einer bekannten Brom-Eisessig-Lösung so vornimmt, daß kein Brom entweicht und das überschüssige Brom maßanalytisch ermittelt wird nach



Die beiden Gruppen reagieren verschieden schnell. Während sich die SiH-Gruppe mit Brom bei Raumtemperatur in wenigen Minuten quantitativ umsetzt, erfolgt die vollständige Spaltung der $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe erst mit siedender Brom-Eisessig-Lösung. Dies ermöglicht eine Bestimmung der beiden Gruppen in der gleichen Molekel [z. B. im $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$] in der Weise, daß man bei Zimmertemperatur die SiH-Gruppe titriert, in einer zweiten Einwaage den Bromverbrauch nach Erhitzen der Lösung ermittelt und aus der Differenz den Bromverbrauch für die $\text{Si}-\text{Phenyl}$ -Gruppe gewinnt (39). In Phenylsilanen mit mehreren SiH-Gruppen wird durch deren Bromierung die Si-Phenylgruppe so fest gebunden, daß die Spaltung mit Brom nicht mehr quantitativ verläuft. Diese Schwierigkeit läßt sich dadurch umgehen, daß man bei der Phenylbestimmung nach Einwirkung der Brom-Eisessig-Lösung (Bromierung der SiH-Gruppen) Wasser zusetzt und aufkocht. Dabei bilden sich Siloxan-Bindungen. Der Sauerstoff vermag die Si-Phenyl-Gruppe nur weniger zu festigen, so daß damit die Spaltung erleichtert wird und richtige Werte für die Si-Phenyl-Gruppe zu erhalten sind. In den meisten Fällen liefert diese einfach zu handhabende Bestimmungsmethode gute Werte. Auftretende Schwierigkeiten sind durch die Natur der Substituenten am Si-Atom bedingt und lassen sich meist durch geeignete Hydrolyse umgehen. In den Tabellen 7 und 8 sind einige Beispiele zusammengestellt.

Durchführung der Bestimmung. Es wird eine etwa 0,1 m Brom-Eisessig-Lösung hergestellt und ihr Bromgehalt nach Zugabe einer wäßrigen KJ-Lösung durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegen Stärke bestimmt. Die Bromlösung ist längere Zeit verwendbar, wenn Titerkonstanz überprüft wird. Für die $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Bestimmung ist ein Erwärmen der Analysenprobe erforderlich. Dazu eignen sich zwei fest verbundene Fallen, von denen die erste mit einem NS 14,5 Schliffstopfen verschließbar ist und die zweite ein bis fast zum Boden reichendes Einleitungsrohr besitzt [entsprechend der Vorlage einer Alkoxybestimmungsapparatur (76), (26)]. In diese gibt man etwa 5 ml Eisessig. In die erste Falle wägt man die Substanz ein und gibt darauf aus einer Bürette genau 10 ml der Brom-Eisessig-Lösung. Nun wird die Vorlage mit dem Schliffstopfen

Tabelle 7. Bestimmung der Si—C₆H₅-Gruppe in Si—H-freien Verbindungen

1 Substanz	2 Einwaage in mg	3 Verbrauch ml n/10 Na ₂ S ₂ O ₃			4	5
		a	b	Δ	% C ₆ H ₅ gefunden	berechnet
C ₆ H ₅ Si(CH ₃) ₃	77,05	22,6	12,3	10,3	51,4	51,3
	78,20	22,6	12,2	10,4	51,2	
C ₆ H ₅ SiCH ₂ Cl(CH ₃) ₂	53,10	22,6	16,1	6,5	41,7	41,7
	67,05	22,6	15,3	7,3	41,8	
C ₆ H ₅ —Si(CH ₃) ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	94,40	20,6	13,1	7,5	30,6	30,0
	93,10	20,6	13,4	7,2	29,7	
(C ₆ H ₅ Si—CH ₂ — (CH ₃) ₂) ₂ Si(CH ₃) ₂	36,90	21,4	17,2	4,2	43,9	43,7
	52,30	21,4	15,5	5,4	43,5	

Die in Spalte 3, Tabelle 7 unter a angeführten Werte geben den Verbrauch der verwendeten Brom-Eisessig-Lösungen an n/10 Na₂S₂O₃ (nach Zugabe von KJ) an, unter b den Verbrauch der Lösung nach Zugabe der eingewogenen Menge der Si-Phenyl-Verbindung und unter Δ die Differenz und damit die von der Verbindung verbrauchte Br₂-Menge.

Tabelle 8. Bestimmung der Si—H-Gruppe

Substanz	Einwaage in mg	Verbrauch ml n/10 Na ₂ S ₂ O ₃	% H		SiH/Mol	
			gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
C ₆ H ₅ SiH ₃	31,70	17,8	2,80	2,78	3,0	3
	17,93	9,55	2,67		2,9	
(C ₆ H ₅) ₂ SiH ₂	154,26	31,9	1,03	1,09	1,9	2
	119,50	26,4	1,10		2,0	
(C ₂ H ₅) ₃ SiH	31,0	5,20	0,84	0,86	0,98	1
	33,0	5,55	0,84		0,98	
Cl ₃ SiCH ₂ SiCl ₂ H	77,8	5,3	0,34	0,40	0,86	1
	105,6	6,9	0,33		0,85	
C ₆ H ₅ SiH ₂ Cl	15,0	4,10	1,36	1,40	1,9	2
	29,3	7,80	1,33		1,9	
(CH ₃) ₃ SiCH ₂ Si(CH ₃) ₂ H	25,20	3,8	0,76	0,68	1,1	1
	23,80	3,6	0,75		1,1	
H ₃ Si—CH ₂ —SiH ₃	63,4	102,9	8,12	7,94	6,14	6
	118,8	190,8	8,04		6,08	

verschlossen und mit kleiner Flamme bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt. Dabei verdampft etwas Brom, das in dem vorgelegten Eisessig zurückgehalten wird. Bei SiH-reicheren Verbindungen setzt man vor dem Erwärmen etwa 1 ml Wasser zu. Nach Abkühlen spült man den Inhalt der beiden Fallen in einen 250 ml Erlenmeyer-Kolben, versetzt mit 2 bis 3 g KJ und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Na₂S₂O₃. Die Differenz des Thiosulfatverbrauchs der Bromlösung vor und nach der Umsetzung nach Gl. (1) entspricht $\frac{1}{2}$ -Si—C₆H₅.

Die quantitative *Bestimmung der SiH-Gruppe* nach Gl. (37) beruht ebenfalls auf der Rücktitration des nicht verbrauchten Broms. Die SiH-Gruppe reagiert schon bei Raumtemperatur mit der Brom-Eisessig-Lösung. Daher kann die Bromierung in einem Erlenmeyer-Kolben erfolgen, in dem anschließend die Rücktitration des nicht verbrauchten Broms vorgenommen wird. Man gibt eine genau bekannte Menge der Brom-Eisessig-Lösung in einen 100 ml Erlenmeyer-Kolben, setzt die eingewogene Substanzmenge zu, versetzt etwas später mit 3 bis 4 g KJ und etwa 20 ml Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Zur SiH- und Si— C_6H_5 -Bestimmung in der gleichen Verbindung wird mit einer Einwaage bei Raumtemperatur der SiH-Wert bestimmt und mit einer zweiten Einwaage nach Aufkochen der Lösung der gesamte Bromverbrauch ermittelt (39). Von diesem Wert wird nach Umrechnung aus der Einwaage der ersten Bestimmung der Verbrauch für die SiH-Gruppe abgezogen. Die Differenz ergibt den Verbrauch der Si— C_6H_5 -Gruppe.

Eine gebräuchliche Methode der SiH-Bestimmung beruht auf dem Ausmessen des mit Alkalien entwickelten Wasserstoffs ($\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{SiOH} + \text{H}_2$) (114). Ihre Anwendung ist nicht immer genügend einfach, und die Bestimmung verliert an Genauigkeit, sobald zum Auflösen der Analysenproben organische, mit Wasser nicht voll mischbare Lösungsmittelgemische herangezogen werden müssen, wenn man den experimentellen Aufwand nicht erheblich vergrößern will.

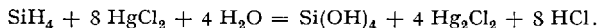
Für die Bestimmung flüchtiger Siliciumhydride ist die Titration mit Brom wenig geeignet. In solchen Fällen kann man sich neben der alkalischen Zersetzung (Ausmessen des gebildeten H_2) auch einer maßanalytischen Methode bedienen, die auf der Reduktion von HgCl_2 zu Hg_2Cl_2 durch die SiH-Gruppen und der anschließenden jodometrischen Titration beruht (29).

Bei den Untersuchungen am SiH_3PH_2 (30) war zu beobachten, daß Lösungen von HgCl_2 Siliciumwasserstoff quantitativ absorbieren. Wenn man SiH_4 mit HgCl_2 -Lösungen schüttelt, so tritt keine Abscheidung von Quecksilber auf, sondern es bildet sich ein fester weißer Niederschlag, während die Gasphase verschwindet. Diese Beobachtung ähnelt den Befunden von LEMOULT (87) am PH_3 . Danach absorbiert eine Lösung von HgCl_2 Phosphorwasserstoff unter Bildung von $\text{P}(\text{HgCl})_3$. Diese Umsetzung wurde eingehender untersucht von WILMET (120) und schließlich von BEYER (5) zur quantitativen Bestimmung für PH_3 ausgearbeitet.

Die Reaktion von Metallsalzen mit SiH-haltigen Verbindungen ist eine bekannte Erscheinung. Diese Reduktion vollzieht sich aber unter Metallabscheidung, die mit einer H_2 -Entwicklung verbunden ist und zur Kieselsäure führt. So vermag das Siloxen, in dem wir sowohl SiH- als Si—Si-Bindungen vor uns haben, nach den Untersuchungen von KAUTSKY (78), Kobalt und sämtliche edleren Metalle aus ihren Metallsalzlösungen unter H_2 -Entwicklung abzuscheiden.

Die Absorption des SiH_4 durch HgCl_2 -Lösungen unterscheidet sich von den bekannten, vorher geschilderten Erscheinungen zunächst rein

äußerlich dadurch, daß unter geeigneten Reaktionsbedingungen kein H_2 entsteht und auch kein Metall abgeschieden wird (29). Die Absorption beruht auf der Oxydation des SiH_4 zu Kieselsäure unter Bildung von Hg_2Cl_2 .



Entsprechend verhalten sich alle Si—H enthaltenden Verbindungen wie z. B. $(C_2H_5)_2SiH_2$ oder $HSiCl_3$, so daß die Methode allgemein die Bestimmung der Si—H-Bindung ermöglicht und besonders zur Analyse gasförmiger und leicht flüchtiger Verbindungen geeignet ist.

Zur Bestimmung von SiH_4 (Beispiel einer gasförmigen Siliciumverbindung) wird das Gasvolumen in eine Gaspipette überführt und dort unter Schütteln in $HgCl_2$ -Lösung absorbiert. Die wäßrige Lösung bringt man zusammen mit dem gebildeten Niederschlag in ein Becherglas und gibt langsam eine 80%ige KJ-Lösung zu. Dabei fällt zunächst das überschüssige $HgCl_2$ als HgJ_2 aus und löst sich dann als $[HgJ_4]^{2-}$. Der ursprünglich weiße Niederschlag wird grüngelb und ist flockig. Man muß einen größeren Überschuß an KJ vermeiden. Danach setzt man langsam eine bekannte $n/10$ Jodlösung im Überschuß zu. Dabei löst sich der Niederschlag vollständig auf, d. h. man überführt das Hg^I in Hg^{II} , das sich als $[HgJ_4]^{2-}$ löst. Das überschüssige Jod titriert man mit Thiosulfat zurück.

Nach geringen Änderungen in der Durchführung läßt sich die Methode auch auf flüssige Verbindungen ausdehnen.

4. Massenspektrometrische Untersuchungen.

Trotz der geschilderten Spaltungsreaktion und Methoden der Gruppenbestimmung reichten die chemischen Methoden zur Bestimmung der Strukturformel der verschiedenen Pyrolyseprodukte der Methylchlorosilane nicht aus. Es war daher dringend notwendig, Methoden heranzuziehen, die von rein chemischen Arbeitsweisen unabhängig sind und diese ergänzen. Hier erscheinen massenspektrometrische Untersuchungen an entsprechenden Siliciumverbindungen aus folgenden Gründen wichtig:

1. Die aus der chemischen Untersuchung stammenden Atomverhältnisse und kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte ermöglichen bei chemisch wenig bekannten und reaktionsträgen Verbindungen nicht immer mit hinreichender Sicherheit die Angabe der Summenformel. Bei Kenntnis der Massenspektren verschiedener Verbindungen ähnlichen Bauprinzipis lassen sich die exakten Molekulargewichte aus der Masse des Molekelions oder der Massenverteilung im Spektrum ermitteln.

2. Es war von Interesse, welche Änderungen in der Stabilität des Grundgerüsts von Siliciummethylenen auftreten, wenn sich Derivate nur dadurch unterscheiden, daß sie am gleichen C-Atom des Gerüsts verschieden substituiert sind und wie sich die Stabilität der Molekel ändert, wenn die Si-Atome nicht mehr über eine, sondern über zwei CH_2 -Gruppen verbunden sind. Änderungen in der Beständigkeit des Gerüsts gegen Elektronenstoß sollten aus dem Vergleich der Massen-

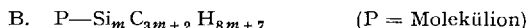
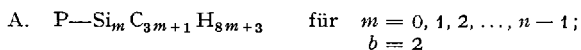
spektren dieser Derivate zu erkennen sein, wenn diese unter gleichen Bedingungen aufgenommen sind.

3. Bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und der Methylchlorsilane entstehen komplizierte Gemische linearer und ringförmiger Siliciummethylen-Verbindungen. Mit der massenspektrometrischen Untersuchung bekannter Verbindungen dieses Typs sollte festgestellt werden, ob in den Spektren der linearen und ringförmigen Silicium-methylene charakteristische Massen und Abbaumechanismen sichtbar werden, die eine spätere massenspektrometrische Analyse derartiger Substanzgemische ermöglichen.

Zur Untersuchung wurden verschiedene Gruppen von Siliciumverbindungen herangezogen (33). Die erste umfaßt das $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und die linearen, am Si-Atom vollmethylierten Siliciummethylen-Verbindungen mit zwei, drei und vier Siliciumatomen. Dieser werden die Spektren der einfachen vollmethylierten ringförmigen Siliciummethylen-Verbindungen mit zwei, drei und vier Si-Atomen (Vierring, Sechsring und Achtring) gegenübergestellt. In der dritten Gruppe stehen Spektren linearer SiH-haltiger Silicium-methylene, in der vierten SiH-haltige cyclische Silicium-methylene und in der fünften Verbindungen mit zwei Si-Atomen, die sich vom $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$ durch Substitution der H-Atome an der CH_2 -Gruppe zwischen den Si-Atomen ableiten. Außerdem sind die Spektren des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, des $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ angegeben, sowie die des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

In den Abb. 12, 14, 15, 16, 17 ist die prozentuale Häufigkeit der Massen auf die im jeweiligen Spektrum am häufigsten auftretende bezogen. Dies ist z.B. beim $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ die Masse 73, beim $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$ 145 (Molekelmasse - 15) und beim $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2$ 201 (Molekelmasse - 103). Von den linearen Verbindungen sind die Massenzahlen der Ionen und deren prozentuale Häufigkeit (33) in den Abb. 12 zusammengestellt. Danach zeigen die vollmethylierten linearen Siliciummethylen-Verbindungen intensive Massenlinien. Die auftretenden Ionen entstehen in der Regel durch Aufspaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung. Es werden sowohl $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen als auch CH_3 -Gruppen abgsspalten, womit der größte Teil der beobachteten Massen erklärt wird. Die mit größerer Häufigkeit gebildeten Ionen lassen sich formelmäßig soweit erfassen, daß das Gerüst des Bruchstücks aus Masse, Isotopenverhältnis und Aufbau der Ausgangsverbindung angegeben werden kann. Aber oft ist nicht zu sagen, an welchem der Si-Atome die CH_3 -Gruppen oder an welchem C-Atom die H-Atome abgelöst sind, so daß in solchen Fällen meist nur eine der möglichen Formeln des Bruchstück-Ions anzugeben ist. In den Massenspektren der Siliciummethylen-Verbindungen der

allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{C}_{3n+1}\text{H}_{8n+4}$ lassen sich die intensivsten Massen der Bruchstück-Ionen durch die beiden Abbaufolgen



beschreiben. Der restliche Anteil wird überwiegend von den Rearrangement-Ionen SiH , SiH_3 , H_2SiCH_3 , $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$ bei den jeweiligen Massen 29,

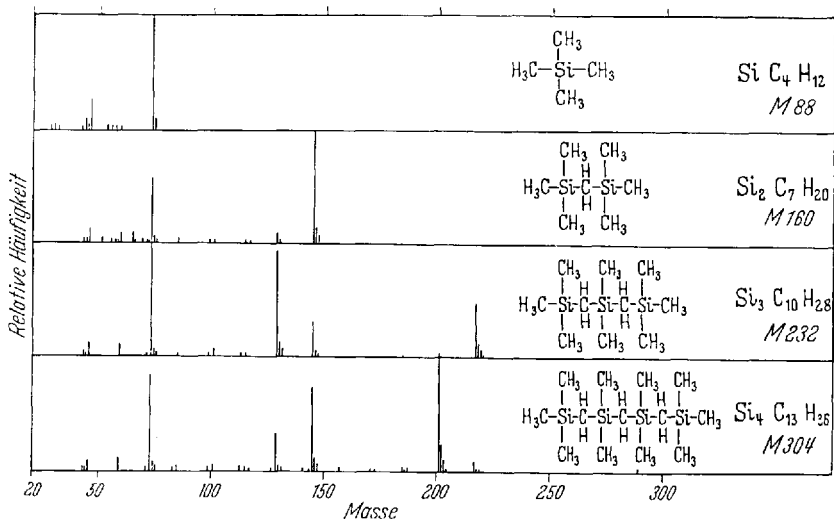


Abb. 12. Strichdiagramm der Massenspektren des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CH}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2$

31, 45 und 59 gebildet. Mehr als 96% aller beobachteten Ionen werden damit erfaßt. Das Massenspektrum des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ wurde bereits von DIBELER (13) gemessen. Die dort angegebenen Massen stimmen mit späteren Messungen (33) überein, jedoch finden sich mehr Ionen bei der Massenzahl 45 als bei 43.

In Abb. 13 ist die Häufigkeit der wichtigsten Massenlinien der Molekelbruchstücke des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und der linearen Verbindungen verglichen, die aus der jeweiligen Molekelmasse durch Abspaltung der gleichen Gruppen erhalten werden. Man erkennt, daß vom $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (M 88) bis zum $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2$ (M 304) sowohl die Häufigkeit der Massen $\text{P}-15$ ($\text{P} = \text{Molekelmasse}$), als auch $\text{P}-87$ und $\text{P}-159$ stetig abnehmen. Die Abspaltung der Masse 15 $[\text{CH}_3]$ bzw. 87 $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ aus den Folgebruchstücken der jeweiligen Verbindung entspricht der Abbaufolge A. Aus Abb. 13 ist auch die Änderung der Häufigkeit der wichtigsten Massen 73, 145, 217, 289 (Abbaufolge A) im Spektrum der homologen Verbindungen ersichtlich.

Die Massenspektren der *ringförmigen* Verbindungen sind in Abb. 14 dargestellt (33).

Im Spektrum der beiden Sechsring-Verbindungen fällt auf, daß zunächst eine Abspaltung des CH_3 -Ions erfolgt und dem dabei entstehen-

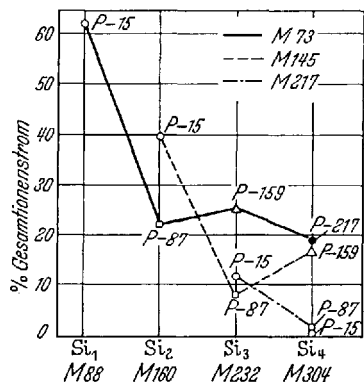


Abb. 13. Vergleich der Häufigkeit der Massen aus Molmasse $-x$, $(P-x)$, in den Verbindungen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{CH}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CH}_2$ sowie der Häufigkeit der Massen 73, 145, 217, 289 in diesen Verbindungen. Die Häufigkeit ist auf den Gesamtionenstrom bezogen

(3 Si-Atome) gegen Elektronenstoß beständiger als der Achtring (4 Si-Atome). Die Massenspektren SiH-haltiger linearer und cyclischer

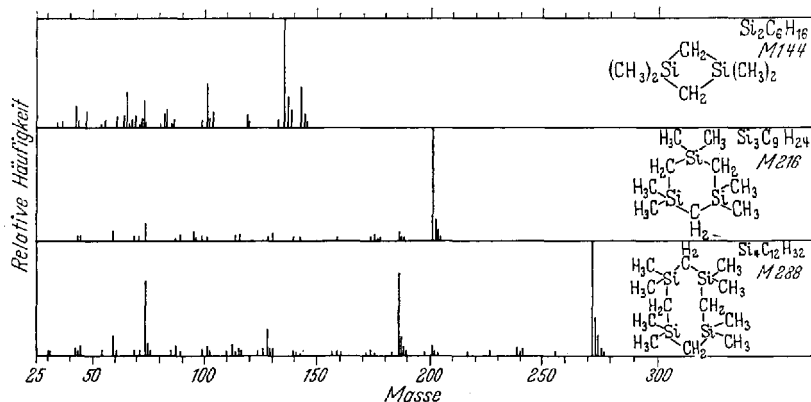


Abb. 14. Strichdiagramm der Massenspektren der ringförmigen Si-methylierten Silicium-methylene $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_2$, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_3$, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_4$

Siliciummethylen (51) (Abb. 15 und 16) entsprechen in ihrem Aufbau dem der $\text{Si}-\text{CH}_3$ -haltigen (Abb. 12 und 14) und der lineare bzw. cyclische

Aufbau ist im Massenspektrum zu erkennen, so daß von diesen Unterlagen aus analytische Untersuchungen entsprechender Gemische möglich sind.

In Abb. 17 sind Massenzahlen der Ionen aus dem Massenspektrum der Verbindungen $[(CH_3)_3Si]_2CH_2$, $[(CH_3)_3Si]_2CH(CH_3)$, $[(CH_3)_3Si]_2CH-$

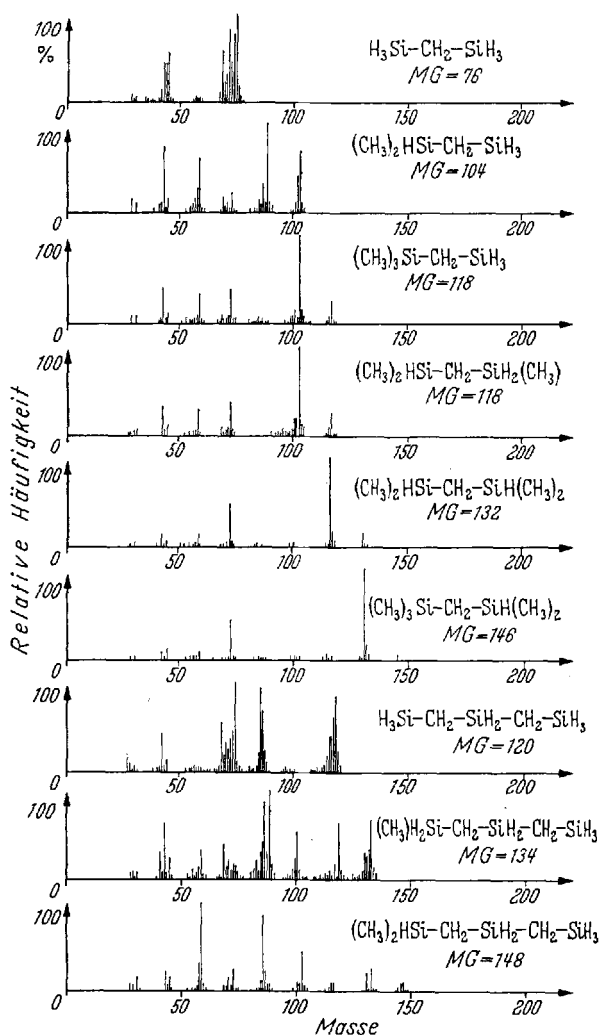


Abb. 15. Strichdiagramm der Massenspektren linearer SiH-haltiger Silicium-methylene

$CH_2-C_6H_5$, $[(CH_3)_3Si]_2C(CH_3)_2$, $[(C_2H_5)_3Si]_2CH_2$, $[(C_2H_5)_3Si]_2CH \cdot C_2H_5$, $[(CH_3)_3Si]_2C=CH_2$ und $(CH_3)_3Si-CH_2CH_2-Si(CH_3)_3$ mit ihrer prozentualen Häufigkeit angegeben. Auch hier bestimmt die Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung im wesentlichen die Bildung der ent-

stehenden Bruchstücke. Die Spektren lassen den Einfluß der Substitution am C-Atom zwischen den beiden Si-Atomen auf die Beständigkeit des Si—C—Si-Grundgerüsts der Molekel erkennen. Im $[(CH_3)_3Si]_2CH_2$ ist die Masse mit größter Häufigkeit durch Abspaltung einer CH_3 -Gruppe aus der Grundmolekel entstanden, im $[(CH_3)_3Si]_2CHCH_3$, $[(CH_3)_3Si]_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und $[(CH_3)_3Si]_2C(CH_3)_2$ durch Spaltung des Grundgerüsts

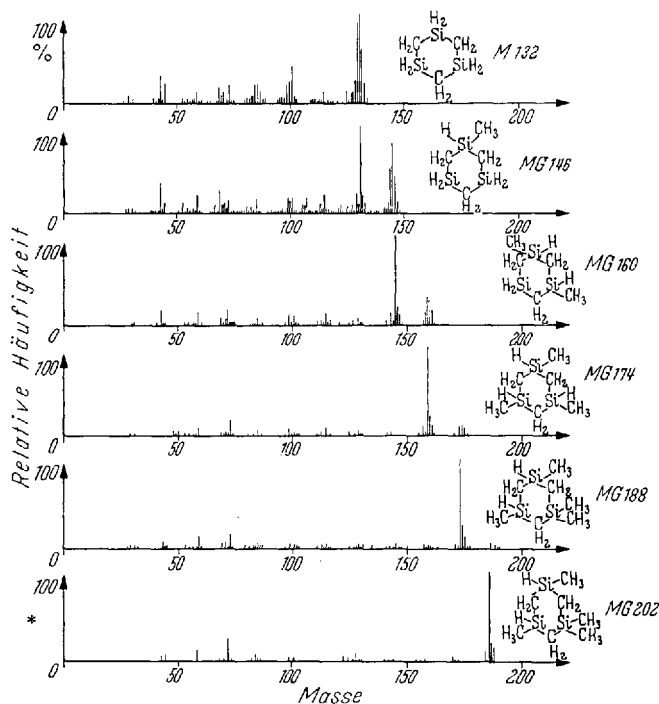


Abb. 16. Strichdiagramm der Massenspektren ringförmiger, SiH-haltiger Silicium-methylene
* eine weitere Si—CH₃-Gruppe an Stelle SiH

unter Bildung von $Si(CH_3)_3$ -Ionen. Betrachtet man in den einzelnen Spektren die durch Abspaltung einer CH_3 -Gruppe aus der Grundmolekel gebildeten Massen, so ergibt sich für die Verbindungen das Verhältnis:
 $[(CH_3)_3Si]_2CH_2 : [(CH_3)_3Si]_2CH \cdot CH_3 : [(CH_3)_3Si]_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 : [(CH_3)_3Si]_2C(CH_3)_2$
 $= 85,7 : 16,4 : 7,2 : 1$
 (bezogen auf Masse 73 gleich 100).

Die Häufigkeit aller Massen mit komplettem Grundgerüst der Ausgangsmolekel nimmt in einem ähnlichen Verhältnis ab. Das gleiche Bild ergibt sich bei den beiden äthylierten Verbindungen. Daraus ist zu sehen, daß die Stabilität des Gerüsts mit der Substitution am C-Atom zwischen den beiden Si-Atomen abnimmt. Vergleicht man die Spektren des $[(C_2H_5)_3Si]_2CH_2$ und $[(CH_3)_3Si]_2CH_2$, so sind im Spektrum der Äthyl-

verbindung die Ionen mit komplettem Grundgerüst häufiger als in der Methylverbindung, 1,3:1. Die Äthylverbindung ist demnach beständiger als die Methylverbindung, wie bei Methyl- und Äthylchlorsilanen auch von russischen Autoren beobachtet wurde (109). Bemerkenswert ist,

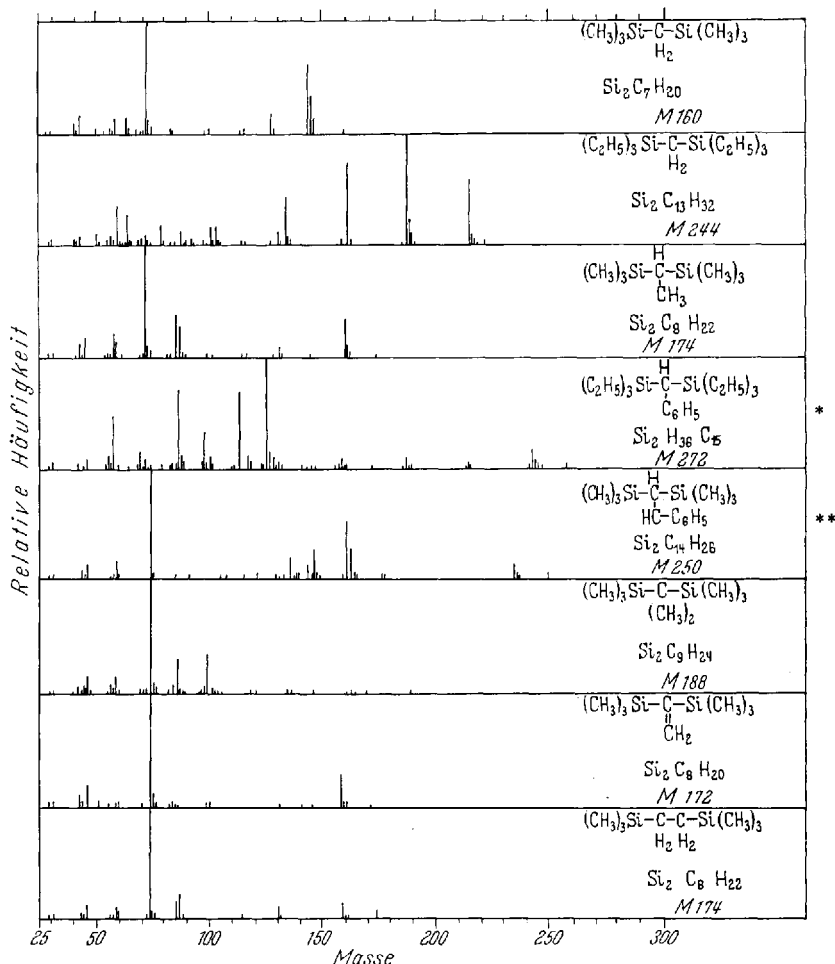


Abb. 17. Strichdiagramm der Massenspektren von Silicium-methylenen mit zwei Si-Atomen

* C_2H_5 statt C_6H_5 , ** $-CH_2-C_6H_5$ statt $-CH-C_6H_5$

daß die häufigsten Massen im Spektrum der Äthylverbindung nach Abspaltung von Äthylgruppen durch Anlagerung von H-Atomen gebildet werden (Rearrangement-Ionen). Die Gegenüberstellung der Massenspektren der isomeren Verbindungen $[(CH_3)_3Si]_2CH \cdot CH_3$ und $(CH_3)_3SiCH_2 \cdot CH_2Si(CH_3)_3$ läßt sofort die Unterscheidungsmöglichkeiten dieser beiden Verbindungen über das Spektrum erkennen. Aus dem

Vergleich der Spektren des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ist zu sehen, wie sich die Beständigkeit der Verbindung ändert, wenn die beiden Si-Atome nicht mehr durch ein, sondern durch zwei CH_2 -Gruppen verbunden sind. Die Häufigkeit der Massen mit komplettem Grundgerüst ist beim $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$ am größten, und zu den entsprechenden Bruchstücken des $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ergibt sich das Verhältnis 1:0,5. Die Beständigkeit des Gerüsts wird demnach geringer, wenn die beiden $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen in der Molekel nicht mehr durch eine, sondern durch zwei CH_2 -Gruppen verbunden sind.

Das Spektrum des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{CH}_2$ unterscheidet sich von den übrigen schon dadurch, daß die Masse des Molekelions mit größerer Häufigkeit auftritt, was der größeren Stabilität von Verbindungen mit einer Doppelbindung entspricht, wie auch aus dem Spektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ und des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ zu sehen ist.

Nach der Zusammenstellung besitzen die untersuchten Verbindungstypen charakteristische Massenspektren, und es ist der Substitutionseinfluß auf die Beständigkeit des Gerüsts zu erkennen, so daß über die massenspektrometrische Untersuchung die Analyse derartiger Stoffgemische möglich wird und sich auch für andere Fragen wertvolle Auskünfte ergeben.

III. Zum pyrochemischen Aufbau von siliciumorganischen Verbindungen

Unter den chemischen Reaktionen besitzen Radikalreaktionen großes Interesse. Diese werden durch das Auftreten von freien Atomen und Radikalen ausgelöst, die sich aus Molekeln bilden, wenn ihnen die zu ihrem Zerfall erforderliche Energie zugeführt wird. Dieses Prinzip, durch Spaltung von Molekeln, Atome und Radikale zu erzeugen und durch diese Reaktionen zu induzieren, läßt sich in der Siliciumchemie zur Darstellung verschiedener Verbindungstypen verwenden.

1. Das Verhalten SiH-haltiger Verbindungen

Zu den funktionellen Gruppen der Siliciumverbindungen zählt die SiH-Gruppe. Mit Alkalien wird sie nach $\equiv\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{H}_2$ gespalten, woraus der schwach negative Charakter $\overset{(+)}{\text{Si}}-\overset{(-)}{\text{H}}$ dieses H-Atoms sichtbar wird. Die SiH-Gruppe reagiert meist relativ leicht mit Sauerstoff und Halogenen. Ihre thermische Beständigkeit ist niedriger als die der C—H-Gruppe, wie am Beispiel der Silane bekannt ist (114). Die Si—H-haltigen Verbindungen erscheinen deshalb für den Zugang zu neuen Verbindungstypen in der Siliciumchemie geeignet, da sie relativ leicht in Radikale zu spalten sind, die weitere Umsetzungen

einleiten können (20). Als Siliciumverbindungen kamen für diese Untersuchungen neben dem SiH_4 das Hydrolyseprodukt des CaSi der Zusammensetzung $[\text{SiH}_2]_x$ (108a) und das aus CaSi_2 von KAUTSKY gewonnene Siloxen $[\text{Si}_6\text{O}_{6/2}] \text{H}_6$ in Betracht (78).

Tabelle 9. Umsetzungsprodukte aus SiH_4 und Äthylen

1	2	2a	3
CH_3SiH_3	$\text{Si}_2\text{C}_9\text{H}_{24}$	$\text{Si}_2(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$(\text{SiCH}_3)_x$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$		$\text{Si}_2\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$		$\text{Si}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_7)$	
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$			
$\text{C}_2\text{H}_5 \rangle \text{SiH}_2$	$\text{Si}_3\text{C}_{12}\text{H}_{32}$	$\text{Si}_3(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	
$\text{CH}_3 \rangle \text{SiH}_2$			
$\text{C}_3\text{H}_7 \rangle \text{SiH}_2$	$\text{Si}_4\text{C}_{16}\text{H}_{42}$	$\text{Si}_4(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)_6$	
$\text{CH}_3 \rangle \text{SiH}_2$			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	Öl		

Eine derartige Umsetzung ist die Reaktion zwischen Siliciumwasserstoff und Kohlenwasserstoffen (20), (21) oberhalb der Zersetzungstemperatur des SiH_4 , die zu verschiedenartigen siliciumorganischen Verbindungen führt. Recht verschiedene Kohlenstoffverbindungen, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sind auf diese Weise mit SiH_4 zur Reaktion zu bringen. Betrachten wir die mit Äthylen (20) auftretenden Umsetzungen. Die Reaktionsprodukte (Tabelle 9) lassen sich, ihrem Aufbau entsprechend, in drei Gruppen teilen. Die Verbindungen der ersten Gruppe leiten sich formal von SiH_4 dadurch ab, daß man ein oder mehrere H-Atome durch organische Reste ersetzt. Dabei finden sich Verbindungen, in denen die Kohlenstoffzahl des organischen Restes von der des Ausgangskohlenwasserstoffes abweicht. Die in der zweiten Gruppe stehenden Verbindungen sind höhersiedende, öartige, zähflüssige und pechartige Stoffe. Im allgemeinen sind die Siliciumatome in diesen Verbindungen über Si—Si-Bindungen miteinander verknüpft. Je nach Reaktionsbedingungen können aber auch Stoffe auftreten, die nicht mehr aus reinen Si—Si-Ketten bestehen, sondern die Kohlenstoffatome in der Kette enthalten, wie z. B. Si—Si—C—Si. Unter den Stoffen gleicher Summenformel treten isomere Verbindungen auf, so von der Verbindung $\text{Si}_2\text{C}_9\text{H}_{24}$. Diese unterscheiden sich durch das Auftreten von Si—H-Bindungen und einer entsprechenden Umordnung der organischen Reste. Da diese Verbindungen bei gleicher analytischer Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht verschiedene Siedepunkte besitzen und mit Laugen sehr verschiedene Mengen Wasserstoff entwickeln, sind sie relativ leicht voneinander zu unterscheiden. In der

dritten Gruppe steht eine zitronengelbe, feste Substanz der Zusammensetzung $(\text{SiCH}_3)_x$ (28), (107). Nach den analytischen Ergebnissen ist dieser Stoff so aufgebaut, daß in ihm jedes Siliciumatom mit drei weiteren Si-Atomen direkt verbunden ist und die restliche freie Valenz des Siliciums durch eine CH_3 -Gruppe besetzt wird. Die Substanz zeigt Ähnlichkeit mit dem von SCHWARZ (108) entdeckten $(\text{SiCl})_x$.

Bei der Umsetzung von SiH_4 mit Vinylchlorid (20) bilden sich ähnliche Stoffe, wie sie in den drei Gruppen dargestellt sind. Nur steht in diesen Verbindungen teilweise Chlor an Stelle des Wasserstoffs am Silicium, z.B. $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$. Bei den höhermolekularen Stoffen tritt das

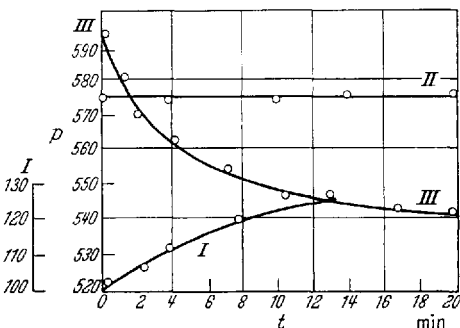


Abb. 18. $\text{SiH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$. Reaktionstemperatur 460°C .
III. $\text{PC}_2\text{H}_4=60\%$; $\text{PSiH}_4=40\%$

Chlor auch am organischen Rest auf, und es kann dann sowohl am α - als auch am β -ständigen C-Atom stehen. Ferner bildet sich auch hierbei ein gelbes, festes Produkt, das in der Farbe dem $(\text{SiCH}_3)_x$ völlig gleicht. Es besitzt die Zusammensetzung $(\text{Si}_2\text{ClR})_x$ und ist nach dem mit Laugen entwickelten Wasserstoff so aufgebaut, daß wieder jedes Si-Atom mit drei weiteren Si-Atomen

direkt verbunden ist und die freien Valenzen der Siliciumatome zu gleichen Teilen durch Chlor und einen organischen Rest (Butyl) abgesättigt werden (21), (28). Bei diesen Umsetzungen entsteht eine größere Anzahl von Verbindungen, von denen ein Teil analytisch noch nicht erfaßt werden konnte.

Über den Reaktionsablauf dieser Umsetzungen erlauben die experimentellen Unterlagen folgende Aussagen: Betrachten wir zunächst die in Abb. 18 dargestellten Ergebnisse, die im Druck-Zeit-Diagramm (460°C) die Änderungen bei der Umsetzung von SiH_4 mit C_2H_4 wiedergibt. Kurve I zeigt den Zerfall von SiH_4 , der mit einem Druckanstieg verbunden ist. Bei den gleichen Bedingungen gibt das Äthylen noch keine Druckänderung, wie man aus Kurve II erkennt. Eine Mischung aus SiH_4 und Äthylen reagiert aber unter den Versuchsbedingungen unter Druckabnahme, Kurve III. Die Druckabnahme kennzeichnet den Ablauf der Reaktion. Diese Messungen legen es nahe, den Reaktionsbeginn mit dem SiH_4 -Zerfall in Verbindung zu bringen. Das bestätigen die in Abb. 19 dargestellten Ergebnisse. Äthylen reagiert nicht nur mit SiH_4 unter Bildung siliciumorganischer Verbindungen, sondern auch mit Siloxen (80) und dem polymeren $(\text{SiH}_2)_x$ (108a). Der Reaktionsablauf ist

durch eine Druckabnahme gekennzeichnet, so daß wir die Druckänderung als Maß für den Reaktionsbeginn wählen können. In der Abb. 19 ist auf der Ordinate der Druck, auf der Abszisse die Temperatur aufgetragen. Wir sehen, daß bei den verschiedenen Siliciumverbindungen die Umsetzung mit Äthylen bei verschiedenen Temperaturen einsetzt und zwar immer bei der Zersetzungstemperatur der betreffenden Siliciumverbindung.

Aus älteren Untersuchungen weiß man, daß SiH_4 oberhalb 380 bis 400° C schließlich in Wasserstoff und Silicium zerfällt. Es ist ein Zerfall über einen Radikalmechanismus anzunehmen (75). Führt man die Zersetzung des SiH_4 so durch, daß die Zersetzungsprodukte die Reaktionszone sofort verlassen und im flüssigen Stickstoff abgeschreckt werden (40), so läßt sich unter den Zerfallsprodukten Si_2H_6 nachweisen. Die Bildung von Si_2H_6 beim SiH_4 -Zerfall deutet aber an, daß beim Zerfall von Monosilan SiH_3 -Radikale und H-Atome entstehen. Nach SCHWARZ

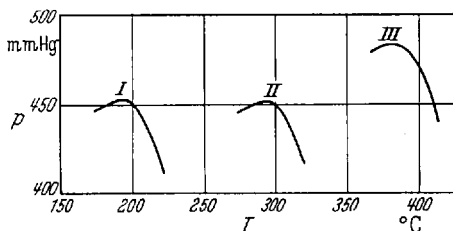


Abb. 19. Kurve I $[\text{SiH}_3]_x-\text{C}_2\text{H}_4$, Kurve II Siloxen- C_2H_4 , Kurve III $\text{SiH}_4-\text{C}_2\text{H}_4$

(108a) bildet das polymere $(\text{SiH}_2)_x$ beim Erwärmen SiH_4 , höhere Silane, Silicium und Wasserstoff. Ebenso spaltet sich Siloxen beim Erwärmen, und es entsteht u. a. SiH_4 . Die Bildung dieser Zersetzungsprodukte der Siliciumwasserstoff-Verbindungen ist nur über Radikale verständlich. Diese Zerfallsprodukte leiten die Reaktion mit Äthylen ein. Das Auftreten der H-Atome zeigt sich auch an den bei der Umsetzung gebildeten Stoffen. Es entstehen siliciumorganische Verbindungen, in denen die Kohlenstoffzahl im organischen Rest von der des Ausgangskohlenwasserstoffs abweicht, z. B. CH_3SiH_3 . Es muß also eine Sprengung der C—C-Bindung stattgefunden haben. Dafür reicht die Reaktionstemperatur nicht aus. Nach den Untersuchungen von BONHOEFFER und HARTECK (8) wirken H-Atome auf Kohlenwasserstoffe dehydrierend und ketten-sprengend. Man kann so die bei der Umsetzung von SiH_4 mit Äthylen auftretenden Änderungen der organischen Reste verstehen.

Die Reaktion von SiH_4 mit Äthylen liefert gasförmige, niedrigsiedende, hochsiedende und feste siliciumorganische Stoffe. Die Ausbeuten der verschiedenen Komponenten sind von den Reaktionsbedingungen abhängig, und zwar verschiebt sich die Ausbeute mit längerer Reaktionszeit zu Gunsten der höhersiedenden und höhermolekularen Verbindungen, wie man aus Tabelle 10 erkennt.

Bei der Umsetzung von SiH_4 mit Äthylen scheinen zunächst Alkylsilane mit SiH -Gruppen zu entstehen, die sich dann am weiteren

Tabelle 10. *Einfluß der Reaktionszeit bei der Umsetzung SiH_4 —Äthylen*

Nr.	Reaktionszeit min	Temperatur °C	Reaktionsprodukte in %		Gesamt- menge in cm^3
			gasförmig	flüssig fest	
1	60	450	46	54	50
2	80	450	16	84	125

Reaktionsablauf beteiligen und in Folgereaktionen zu den höhermolekularen Umsetzungsprodukten führen. Dieses Bild ergibt sich aus der Untersuchung der thermischen Beständigkeit und den Pyrolyseprodukten SiH -haltiger Alkylsilane $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}]$, sowie dem Verhalten dieser Verbindungen gegen Äthylen unter den Umsetzungsbedingungen (34). Die drei Verbindungen zerfallen um 450°C mit meßbarer Geschwindigkeit. Führt man die Zersetzung im strömenden System durch und schreckt die aus dem Reaktionsgefäß austretenden Zersetzungsprodukte in flüssigem Stickstoff ab, so erhält man aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ die flüchtigen Verbindungen H_2 , Äthylen, Propan, CH_3SiH_3 sowie nieder- und höhermolekulare siliciumorganische Verbindungen. Mit den aus dem Reaktionsgefäß austretenden Gasen und Dämpfen wird ein festes gelbes Produkt herausgetragen, das dem polymeren $(\text{SiCH}_3)_x$ ähnelt. Die Alkylsilane $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ liefern ganz entsprechende Zerfallsprodukte. Man findet also unter den Zersetzungsprodukten der Alkylsilane mit SiH -Bindungen die Verbindungstypen, die aus der Reaktion von SiH_4 mit Äthylen bekannt sind. Von Interesse ist das Verhalten dieser einfachen Alkylsilane mit SiH -Bindungen gegen Äthylen. Eine Mischung aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ und Äthylen gibt bei einer Temperatursteigerung von 430 auf 450°C keinen Druckanstieg mehr und bei 455°C setzt ein Druckabfall ein, der auf eine chemische Reaktion zurückzuführen ist. Dieser Druckabfall liegt in einem Temperaturgebiet, in dem das $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ unter Druckzunahme zerfällt. Wir haben ganz entsprechende Verhältnisse wie beim SiH_4 und Äthylen (20). Die Reaktionsprodukte aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ und Äthylen sind gasförmige, flüssige und feste Stoffe, die im wesentlichen siliciumorganischer Natur sind und viel Ähnlichkeit mit den aus der Umsetzung von SiH_4 mit Äthylen stammenden Verbindungen aufweisen. Es ist zu erkennen, daß die beim SiH_4 -Zerfall auftretenden Radikale die Reaktion einleiten. Die dabei entstehenden Alkylsilane mit SiH -Gruppen sind Zwischenglieder, die unter Bildung von nieder- und höhermolekularen Siliciumverbindungen zerfallen und mit dem Ausgangskohlenwasserstoff Äthylen in Reaktion treten, so daß sich insgesamt ein außerordentlich komplizierter Mechanismus ergibt.

Diese Reaktionen, die durch die Bildung freier Atome und Radikale ausgelöst werden, müssen auch durch andere Arten der Erzeugung dieser

reaktionsfähigen Individuen in Gang kommen. Als Möglichkeit bietet sich die Spaltung durch photochemische Sensibilisierung mit Hilfe von Hg-Dampf und Einstrahlen der Linie $2537 \text{ \AA}$ nach dem Prinzip von CARIO und FRANCK (11) zur Erzeugung von H-Atomen. Untersuchungsergebnisse der Reaktion von SiH_4 mit C_2H_4 sind in Abb. 20 zusammengestellt (21). Auf der Ordinate ist die relative Druckänderung und auf der Abszisse die Zeit in Stunden aufgetragen. Das Quarzgefäß wurde mit einer Philips-Niederdruckquecksilberlampe (15 W) belichtet. Aus den Untersuchungen von EMELÉUS und STEWART (18) wissen wir, daß SiH_4 unter diesen Versuchsbedingungen gespalten wird und daß sich das polymere $(\text{SiH})_x$ bildet, wobei ein Druckanstieg zu beobachten ist.

Das Äthylen allein gibt bei diesen Versuchsbedingungen fast keine Druckänderung. Gemische aus SiH_4 und Äthylen zeigen bei dieser sensibilisierten Belichtung eine Druckabnahme. Die Verhältnisse entsprechen qualitativ ganz denen der thermischen Reaktion. Bei diesem Belichtungsvorgang bilden sich verschiedene Reaktionsprodukte. Es entstehen niedrig-

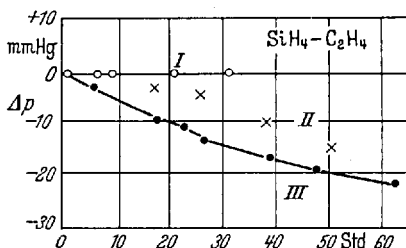


Abb. 20. Photochemische Untersuchung der Umsetzung $\text{SiH}_4 - \text{C}_2\text{H}_4$. I. C_2H_4 ; $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 100 \text{ mm Hg}$. II. $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$; $P_{\text{SiH}_4} = 100 \text{ mm Hg}$; $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 100 \text{ mm Hg}$. III. $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$; $P_{\text{SiH}_4} = 103 \text{ mm Hg}$; $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 107 \text{ mm Hg}$; $P_{\text{H}_2} = 197 \text{ mm Hg}$

siedende Verbindungen, die nach ihren Eigenschaften als einfache Alkylsilane anzusehen sind. Es scheiden sich auf der Quarzfläche ölartige, völlig durchsichtige Tröpfchen siliciumorganischer Verbindungen mit Si-Si- und SiH-Bindungen ab. Schließlich bildet sich auf der Quarzoberfläche ein dünner durchsichtiger Film, der sich mit verdünnter Flußsäure als durchsichtige Haut ablösen läßt. Die abgelöste Haut ist siliciumorganischer Natur. Setzt man bei diesen Belichtungen von SiH_4 und Äthylen Wasserstoff zu, so erhält man rein qualitativ bessere Ausbeuten an den vorher beschriebenen siliciumorganischen Produkten und, wie man aus Kurve III sieht, einen größeren Druckabfall.

Ganz ähnlich ist das Verhalten von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ und die Einwirkung auf Äthylen (21) unter diesen Versuchsbedingungen.

2. Über die Bildung von linearen und cyclischen Silicium-methylenen bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Beim thermischen Zerfall von Alkylsilanen mit SiH-Bindungen, wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$, bilden sich neben einfachen Alkylsilanen wie CH_3SiH_3 höhermolekulare siliciumorganische Verbindungen (34). Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, den Zerfall der vollalkylierten Alkylsilane wie $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ oder $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ zu betrachten (22).

Es liegen ältere Arbeiten über die Kinetik des Zerfalls von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (74) und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (117) vor. Diese basieren auf Druckmessungen bei statischer Anordnung und ergeben, daß die Zerfallsreaktion im untersuchten Druckgebiet im wesentlichen unimolekular ist. Die dabei aufgefundenen Zerfallsprodukte sind nach Angaben der Autoren (117), (74) H_2 , einfache Kohlenwasserstoffe, Silicium und Kohlenstoff. Da die statisch durchgeführte thermische Zersetzung beim $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ zwischen 659 und 717° C erfolgte, war nicht damit zu rechnen, daß sich bei der Zerfallsreaktion zwischendurch bildende, weniger beständige Zwischenprodukte fassen ließen. Wird die thermische Zersetzung der einfachen, vollalkylierten Alkylsilane aber in einer Anordnung vorgenommen, die ein Entfernen der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum gestattet, so tritt bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ um 700° C und einer Zersetzungszeit von einigen Minuten die Abscheidung von Silicium praktisch völlig zurück, und es entstehen vorwiegend komplizierter gebaute Siliciumverbindungen mit Si—C—Si-Gerüst (22), (47). Die Verteilung der Verbindungen im Pyrolysegemisch wird durch Zersetzungstemperatur und Verweilzeit im Reaktionsgefäß so beeinflusst, daß mit höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit die höhermolekularen, unlöslichen Produkte begünstigt werden (Tabelle 14).

Tabelle 11. Ausbeuten an höhersiedenden Silicium-Verbindungen aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 720° C; verschiedene Verweilzeiten

Nr.	1 Verweil- zeit min	2		3		4		5	
		ml Substanz Sdp. 90—180° C 760 mm Hg	Vol.-%	ml Substanz Sdp. 120—180° C 100 mm Hg	Vol.-%	ml Substanz Sdp. 90—300° C 1 mm Hg	Vol.-%	ml Sub- stanz Sdp. fest, unlöslich	Vol.-%
1	3	8	20,5	10,7	27	6	15,4	14,5	37,2
2	2	12,2	23,3	7,7	14,8	21,9	42	10,5	20,2
3*	1	38,9	15,6	27,4	11	143,6	57	40	16

* strömend.

Bei Verminderung der Verweilzeit von 3 auf 2 min nimmt der Anteil der hochsiedenden Produkte (Spalte 4, Tabelle 11) zu, und es werden weniger feste gelbe, unlösliche Produkte (Spalte 5) gebildet. Für die Gewinnung der hochsiedenden und schmelzbaren Stoffe wurde deshalb eine kontinuierlich arbeitende Anordnung gewählt, in der die Gase und Dämpfe das Reaktionsgefäß langsam durchströmen und die Verweilzeit in der Reaktionszone etwa 1 min beträgt. Die Ergebnisse sind in Zeile 3 der Tabelle 11 angegeben. Man sieht, daß der Anteil der höhersiedenden und schmelzbaren Produkte (Spalte 4) steigt und die Bildung der festen gelben, unlöslichen Produkte (Spalte 5) weiter zurückgeht.

Die verwendete Anordnung ist in der Abb. 21 dargestellt. In dem auf 720° C erhitzten Ofen, der durch eine Regelanlage auf $\pm 5^\circ \text{C}$ konstant gehalten wird,

befindet sich das Reaktionsgefäß *R* aus Rotosil (Durchmesser 12 cm, Länge 80 cm), davor ein Vorratsgefäß *K* mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (Sdp. 26°C). Mit der Umlaufpumpe *P* wird das in die ursprünglich evakuierte Apparatur verdampfende $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ in Richtung des Pfeiles so durch das Reaktionsgefäß getrieben, daß die Verweilzeit etwa 1 min beträgt. Bald nach Einsetzen der Reaktion treten weiße Nebel aus dem Reaktionsgefäß aus, die sich bei Zimmertemperatur in den Fallen und dem anschließenden Rohr kondensieren. Später laufen gelbe geschmolzene Produkte aus dem Reaktionsgefäß heraus, und es scheiden sich schön ausgebildete Kristalle an den Gefäßwänden unterhalb des Ofens ab. Gleichzeitig werden H_2 , CH_4 , C_2H_4 und C_2H_6 gebildet. Da der Dampfdruck des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bei 20°C etwa 720 mm Hg beträgt, erreicht man in der Apparatur nach 2 bis 3 Std einen Überdruck. Ein Hg-Überdruckventil, das gleichzeitig als Manometer dient, ermöglicht den Druckausgleich. Da der Dampfdruck des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ im System etwa konstant bleibt, solange im Vorratsgefäß flüssiges $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ vorhanden ist, stellen sich in der Apparatur recht schnell konstante Verhältnisse ein. Es werden stets $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und die gebildeten höhersiedenden Verbindungen etwa in dem durch die Dampfdrucke gegebenen Mischungsverhältnis mit geringen Mengen H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 und Si-H-haltigen Alkylsilanen durch die Reaktionszone getrieben. Die bei Überdruck das System verlassenden flüchtigen Produkte bestehen aus geringen Mengen H_2 , niederen Kohlenwasserstoffen und $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Dieses wird in Kühlfallen kondensiert und zurückgewonnen. Die bei der Zersetzung auftretenden Verluste an $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ sind gering. Die Abscheidung von elementarem Silicium läßt sich unter den geschilderten Reaktionsbedingungen weitgehend vermeiden. Zur Darstellung der in Tabelle 11, Zeile 3 angegebenen Reaktionsprodukte war die Apparatur drei Wochen in Betrieb. Dabei wurden etwa 50% des eingesetzten $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ umgesetzt.

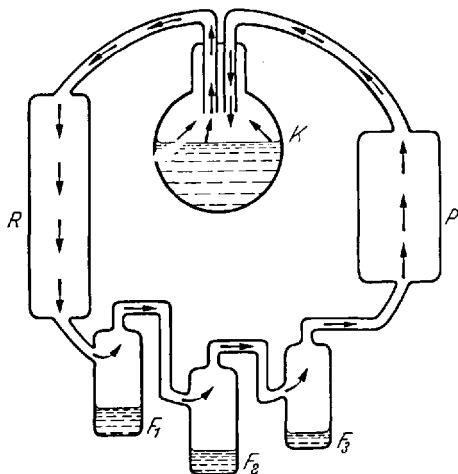


Abb. 21. Schema der Zersetzungsapparatur

Es konnten relativ bald einige Silicium-methylen-Verbindungen (Gerüst aus alternierend angeordneten Si- und C-Atomen) isoliert werden, denen teilweise eine ringförmige Strukturformel (Cyclocarbosilane) zukommt (44). Um eine fundierte Vorstellung von der Bildung dieser Verbindungen zu erhalten, ist die Kenntnis der niedermolekularen Reaktionsprodukte erforderlich. Es wurden deshalb größere Mengen von Zersetzungsprodukten durch eine kontinuierlich geführte Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dargestellt (31), alle gasförmigen und bei Normaldruck destillierbaren Verbindungen mit Hilfe gaschromatographischer und chemischer Methoden erfaßt und ihr Anteil am gesamten Reaktionsprodukt bestimmt, um damit die Kenntnisse über Silicium-methylen-Verbindungen

zu erweitern und einen Einblick in den Bildungsmechanismus der ringförmigen Verbindungen zu erhalten.

Bei der Pyrolyse konnten etwa 4 Liter an flüssigen Reaktionsprodukten gewonnen werden. Durch Rektifikation ließen sich daraus 18 Fraktionen in einem Siedebereich von 54° C (760 mm Hg) bis 280° C (Hg-Pumpen-Vakuum) abtrennen. Nach der gaschromatographischen Untersuchung enthalten die Fraktionen 2 bis 12 bereits 45 verschiedene Verbindungen. Ihr jeweiliger Anteil am Gesamtprodukt liegt zwischen 0,001 und 10%. Nur 12 von diesen Substanzen sind zu mehr als 1% im Reaktionsgemisch enthalten, 9 zwischen 0,5 und 1%, 11 zwischen 0,5 und 0,1% und 13 unter 0,1%. Diese 45 Verbindungen stellen 52,9% (1590 ml) des gesamten Pyrolyseproduktes dar. 47,1% des Reaktionsgemisches bestehen aus höheren Si-Verbindungen. In den flüssigen Fraktionen finden sich noch niedrigere Kohlenwasserstoffe bis zum Hexan, aber ihr Anteil liegt prozentual sehr niedrig. Benzol ist mit 0,9% am Gesamtprodukt der häufigste flüssige Kohlenwasserstoff. Alle höheren Fraktionen enthalten Siliciumverbindungen zunehmender Molekülgröße mit mehreren Si-Atomen. Die wesentlichsten Verbindungen der untersuchten Fraktionen sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12. Verbindungen aus der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Verbindung	Anteil am gesamten Pyrolyseprodukt (Vol.-%)
1. Benzol	0,9
2. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	2,4
3. $(\text{CH}_3)_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{Si}(\text{CH}_3)_2$	3,2
4. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	6,9
5. $\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{16}$	0,7
6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	5,6
7. $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	zusammen 7,5
8. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$ $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$

Die gasförmigen Pyrolyseprodukte sind hauptsächlich Wasserstoff und Methan. Daneben bilden sich in geringerem Umfang Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Silan sowie Di- und Trimethylsilan. Während der Anteil der Kohlenwasserstoffe vom Methan zum Hexan hin abnimmt, steigt der Anteil der Si-haltigen Verbindungen vom SiH_4 zu den höheren stark an. Zur Ermittlung der Strukturformeln wurden Ergebnisse chemischer, gaschromatographischer und massenspektrometrischer, kristallographischer Untersuchungen, sowie die IR- und NMR-Spektren (45) herangezogen.

Die Strukturformel der Verbindung $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ (Tabelle 12, Nr. 3) (1,1,3,3 tetramethyl-1,3-disila-cyclobutan) wurde sowohl durch metallorganische Synthese als auch durch Untersuchung des Raman- und Infrarotspektrums (H. J. BECHER) sowie durch Protonenresonanz-Untersuchungen (E. A. v. EBSWORTH, W. KRINER) gesichert (45). Ein besonderes Interesse verdienen die höheren Pyrolysenprodukte. Ihre Abtrennung ist teilweise noch durch Destillation möglich. Bei der Destillation bleibt ein fester, schmelzbarer, in organischen Lösungsmitteln löslicher Rückstand siliciumreicher Verbindungen. Voraussetzung für weitere Untersuchungen ist die Auftrennung dieser Gemische. Dazu wurden säulen- und papierchromatographische Methoden ausgearbeitet. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen (46).

Die durch Destillation noch abtrennbaren, höhersiedenden Substanzen aus den Pyrolyseprodukten sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13. Reaktionsprodukte aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

Nr.	1		2			3	4	5	6
	Sdp.		Analyse			Molekular-gewicht	Summen-formel	Sub-stanz ml	Bemerkungen
	°C	mm Hg	% Si	% C	% H				
1	102—104	1	43,4	47,2	10,5	265	$\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{28}$	11,5	farblos kristallin
2	113—114	1	41,3	47,9	10,3	273	$\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$	1	farblos kristallin
3	126—132	1	42,7	46,6	9,8	320	$\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$	4	blaßgelbes Öl
4	150—153	1	45,3	45,5	9,6	372	$\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$	14	gelbes viscoses Öl
5	170—195	1	42,3	48,1	9,6	456	$\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$	6	gelb fest
6	200—230	1	42,3	47,9	9,7	530	$\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$	13	gelb-braun fest
7	230—260	1	38,4	50,0	11,3	577	$\text{Si}_8\text{C}_{24}\text{H}_{66}$	5	gelb-braun fest
8	265—300	1	38,6	51,1	10,4	650	$\text{Si}_9\text{C}_{27}\text{H}_{74}$	11,5	rötlichbraun fest

Sie schließen sich an die Verbindungen der Tabelle 12 an. Es sind die analytischen Daten, die Molgewichte (Gefrierpunkterniedrigung in Cyclohexan) und die daraus sich ergebenden Summenformeln angegeben. Es sind Verbindungen mit vier bis neun Si-Atomen in der Molekel (47).

In den IR-Spektren dieser Substanzen ist die charakteristische Bande der Si—H-Bindung bei 2100 cm^{-1} deutlich ausgebildet, so daß die beobachtete Reduktion von Silbernitrat auf diese Bindung zurückzuführen

ist. Versuche, die Anzahl der Si—H-Gruppen in diesen Produkten durch Messung des bei der alkalischen Hydrolyse freiwerdenden Wasserstoffs zu bestimmen, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen, und die spätere Untersuchung bestätigte (49), daß nicht mehrere Si—H-Bindungen in der Molekel vorliegen (ausgenommen $\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$, das zwei Si—H-Bindungen enthält). Nach der analytischen Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften können die Si-Atome in den Verbindungen nur über je ein C-Atom verbunden sein (Si—C—Si—C—Si).

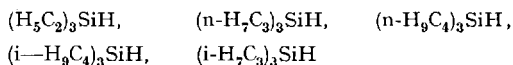
Es bleibt zu erwägen, ob diese Verbindungen linear gebaut sein können. Ein Vergleich der Summenformeln derartiger Si-methylierter, linearer Silicium-methylene (unter Berücksichtigung der ermittelten SiH-Gruppen) mit den aus der Pyrolyse stammenden Substanzen (entsprechende Anzahl von Si-Atomen) läßt bereits erkennen, daß für die Pyrolyseprodukte solche lineare Strukturformeln auszuschließen sind. Die analytischen Daten und chemischen Eigenschaften der Verbindungen werden jedoch richtig wiedergegeben, wenn man annimmt, daß die Molekeln aus kondensierten Sechsringen aufgebaut sind, die abwechselnd je ein Si- und C-Atom im Ring enthalten. In Tabelle 14 sind die Summenformeln mit diesen Strukturformeln angegeben.

Tabelle 14. Strukturformeln der Verbindungen Nr. 3, 4, 5, 6, Tabelle 13

$\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \quad (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H}_2 \end{array} $	$\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \quad \text{H} \quad (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \end{array} $
$\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{H}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array} $	$\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{H}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}-\text{Si}-\text{H}-\text{Si}-\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \text{H}_2 \end{array} $

Die Strukturformeln der ringförmigen Verbindungen $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ und $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ werden durch das chemische Verhalten der SiH-Gruppe gestützt. Auch unter verschärften Reaktionsbedingungen entwickeln sich bei der alkalischen Behandlung des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ und $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ aus der SiH-Gruppe nur Bruchteile eines Mols H_2 . Nach der alkalischen Behandlung lassen sich die unveränderten Ausgangsprodukte isolieren (49). Diese Beobachtung ist auffallend; denn Si—H-haltige Substanzen reagieren bei Anwesenheit von OH^- - und OR^- -Ionen in homogener Lösung

leicht unter H_2 -Entwicklung. Sowohl PRINCE (101) als auch BAINES, EABORN und WEST (4), (118) haben quantitative Ergebnisse über den Einfluß verschiedener Alkylgruppen auf die H_2 -Entwicklung bei der alkalischen Hydrolyse von Verbindungen des Typs R_3SiH erarbeitet. Unter gleichen Verhältnissen beobachten sie bei den Verbindungen



unter sonst gleichen Bedingungen einen Abfall der Geschwindigkeit der H_2 -Entwicklung im Verhältnis

$$100:40:27:4,1:2,2.$$

Diese Erschwerung der alkalischen Hydrolyse wird auf den sterischen Einfluß der Substituenten zurückgeführt und die Reaktion als ein nucleophiler Angriff von OH^- - bzw. OR^- -Ionen auf das Silicium gedeutet. Die Ergebnisse von BAINES und EABORN für das $(i-H_7C_3)_3SiH$ (sterisch ungünstiger Fall) gestatten einen Vergleich mit den Versuchen am $Si_7C_{18}H_{46}$ und $Si_8C_{20}H_{50}$. Aus den Werten dieser Autoren errechnet sich für eine Alkalikonzentration von 0,12 Mol/l und eine Reaktionstemperatur von $100^\circ C$ eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 22,2$ min. Das bedeutet, daß die pro Millimol der Substanz entwickelte H_2 -Menge in 22,2 min etwa 11 ml beträgt. Bei der Umsetzung mit $Si_7C_{18}H_{46}$ betrug die Alkalität der Lösung 0,13 Mol/l, die Reaktionstemperatur lag um $100^\circ C$ und die gebildete H_2 -Menge war in der gleichen Zeit kaum von Null verschieden. Erst bei Reaktionszeiten um 3000 min bilden sich beim $Si_7C_{18}H_{46}$ etwa 0,3 Mol H_2 pro Mol Substanz.

Es liegt nahe, die Schwierigkeiten bei der alkalischen Hydrolyse der Si—H-Bindung in den Verbindungen $Si_7C_{18}H_{46}$ und $Si_8C_{20}H_{50}$ zunächst mit den sterischen Verhältnissen in Zusammenhang zu bringen. In den beiden Verbindungen ist jede SiH-Gruppe mit drei C-Atomen verknüpft, so daß bezüglich der Si—H-Bindung ein Vergleich mit den Trialkylsilanen möglich ist. Die Strukturformel des $Si_7C_{18}H_{46}$ baut sich aus drei kondensierten Sechsringen auf, in denen die Si-Atome über je ein C-Atom verknüpft sind. Für die Anordnung der Ringe ergeben sich folgende Möglichkeiten (Abb. 22).

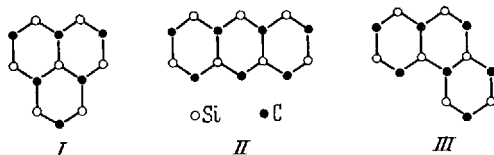


Abb. 22. Möglichkeiten der Anordnung der drei Sechsringe im $Si_7C_{18}H_{46}$

Dabei lassen sich die einzelnen Sechsringe zueinander eben oder gewinkelt anordnen. Baut man das Kalottenmodell der Molekel nach

Anordnung II auf, so erkennt man, daß die sterische Stellung der Si—H-Gruppe bei allen Si-Atomen etwa gleich ist und die Si—H-Gruppe nicht wesentlich stärker abgeschirmt ist als im $(i\text{-H}_7\text{C}_3)_3\text{SiH}$. Diese Anordnung vermag die Beständigkeit der Si—H-Bindung also nicht zu erklären und scheidet deshalb als mögliche Strukturformel aus. Bei Anordnung III gibt es ein Si-Atom (im Winkel der drei Ringe), an dem die Si—H-Gruppe etwas stärker abgeschirmt ist als an den übrigen, wodurch eine etwas geringere Reaktionsfähigkeit erklärt werden könnte. Der Unterschied zum $(i\text{-H}_7\text{C}_3)_3\text{SiH}$ ist aber nicht so groß, daß mit einer

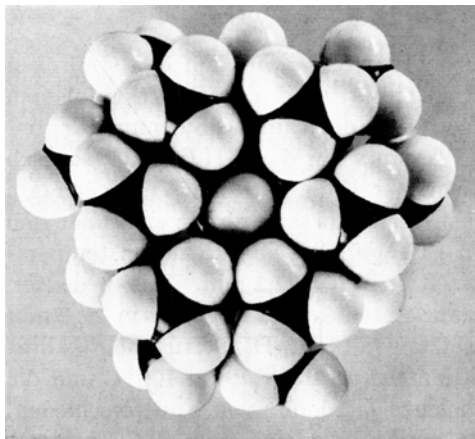


Abb. 23. Kalottenmodell des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ nach Anordnung II, Abb. 22

so starken Behinderung der alkalischen Reaktion an der Si—H-Bindung zu rechnen ist. In Anordnung I sind zwei sterisch sehr unterschiedliche Stellungen der Si—H-Gruppe möglich. Befindet sich die Si—H-Bindung an einem der im Ring außen stehenden Si-Atome, so ist sie stets gleich gut zugänglich und nicht wesentlich stärker abgeschirmt als im $(i\text{-H}_7\text{C}_3)_3\text{SiH}$. Sie müßte in dieser Stellung ebenso wie im $(i\text{-H}_7\text{C}_3)_3\text{SiH}$ und in Anordnung II der

polaren Substitutionsreaktion zugänglich sein. Steht die Si—H-Bindung aber an dem den Ringen gemeinsamen Si-Atom, so ist sie sehr viel stärker abgeschirmt, wie in Abb. 23 für die ebene Anordnung der Ringe zu erkennen ist. Hier ist die Si—H-Bindung einer Substitution über einen pentakovalenten Zustand kaum mehr zugänglich, und es ist in diesem Fall keine H_2 -Entwicklung mit Alkalien zu erwarten. Strukturformel I, Abb. 22 erklärt also die Beständigkeit der Si—H-Bindung im $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ in alkalischem Medium. Für das $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Dieses Bild wird durch die Ergebnisse bei der Photochlorierung bestätigt. Das Molekelmodell läßt erkennen, daß eine Chlorierung der Si—H-Bindung über einen Radikalmechanismus (Photochlorierung) durchführbar sein sollte. Gleichzeitig mit der Photochlorierung der Si—H-Gruppe im $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ und $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ erfolgt eine Chlorierung von C—H-Bindungen. Wenn man die aufgestellten Strukturformeln zugrunde legt und bei der Chlorierung die Endstufe erreicht, ohne die Molekel abzubauen, so kann aus sterischen Gründen nur eine bestimmte Anzahl von C—H- in C—Cl-Bindun-

gen überführt werden. Die sterischen Verhältnisse in der Molekel sind für die Chlorierungsstufe bestimmend und ermöglichen deshalb eine Kontrolle der aufgestellten Strukturformel. Zur Photochlorierung des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ wurde in die CCl_4 -Lösung der Substanz 5 bzw. 9 Std unter UV-Bestrahlung Cl_2 eingeleitet. In beiden Fällen war die Si—H-Bindung quantitativ umgesetzt, wie die IR-Aufnahmen der chlorierten Substanzen zeigten. Es bildete sich ein gelblich-weißes, einheitliches, sublimierbares Pulver, das in Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Die nach fünf- bzw. neustündiger Chlorierung erhaltenen Umsetzungsprodukte sind identisch. Es entsteht die Verbindung $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$, die eine SiCl-Gruppe enthält (49). Bei der Photochlorierung ist das Grundgerüst des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ erhalten geblieben. Die im $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$ erreichte Chlorierungsstufe des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ ist begünstigt, denn eine Erhöhung der Chlorierungsdauer von 5 auf 9 Std hatte keine weitere Chloraufnahme zur Folge. Dafür sind sterische Gründe maßgebend (82), denn im $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$ sind noch genügend C—H-Bindungen vorhanden.

Das Ergebnis der Photochlorierung ermöglicht folgende Überlegung zur Strukturformel:

Für die Zusammenlagerung der drei Sechsringe im $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ gibt es die Anordnungen I, II, III (Abb. 22). Durch verschiedene räumliche Stellung der Ringe entstehen weitere Möglichkeiten. So können z. B. in II alle Ringe eben angeordnet werden (II_1), oder Ring 1 und 3 können zu Ring 2 so gewinkelt sein, daß sie von einer Si—H-Bindung am Mittelring wegweisen (II_2) oder sich zu einer Si—H-Bindung am mittleren Ring hinneigen (II_3). Betrachtet man die sterischen Möglichkeiten einer Chlorierung des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ in den Anordnungen II_1 , II_2 , II_3 , so lassen sich in II_1 (ebene Anordnung) 19 Cl-Atome, in II_2 und II_3 je 21 Cl-Atome einfügen. Das würde die Summenformeln $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{19}\text{H}_{27}$ und $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{21}\text{H}_{25}$ ergeben. Diese Formeln weichen von den experimentell gefundenen Werten stark ab. In Anordnung III lassen sich bei eben gestellten Ringen 18 Cl-Atome in die Molekel einführen (bei gewinkelten Ringen ist die Zahl größer). Daraus ergibt sich die Summenformel $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{18}\text{H}_{28}$. Auch hier sind die Abweichungen von den gefundenen Werten noch erheblich. Die Betrachtung zeigt, daß die Anordnungen II und III höhere Chlorierungsstufen erwarten lassen als bei der Chlorierung des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ beobachtet werden. In das nach Anordnung I gebaute Modell des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ aus drei eben angeordneten Sechsringen läßt sich aus sterischen Gründen in den 12 CH_3 -Gruppen und den drei CH_2 -Gruppen je ein H-Atom durch Chlor ersetzen. Dazu kommt eine Si—Cl-Bindung, so daß sich in die Molekel insgesamt 16 Cl-Atome einfügen lassen. Die damit erhaltene Summenformel $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$ entspricht den experimentell gefundenen Werten für das chlorierte $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$.

Die Chlorierung des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ ermöglicht demnach in Verbindung mit einer sterischen Betrachtung eine Aussage über die wahrscheinliche Strukturformel des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ unter den möglichen Isomeren. Abb. 24 zeigt das Kalottenmodell des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$. Für das $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ ergibt sich somit Formel 3, Tabelle 14, die sowohl das Verhalten der Verbindung bei der alkalischen Hydrolyse als auch bei der Chlorierung zu erklären vermag.

Zur Bestätigung der aus den chemischen Eigenschaften und den analytischen Daten abgeleiteten Strukturformel des $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ (Tabelle 12) wurden röntgenographische Ergebnisse zu Aussagen über die Molekel-

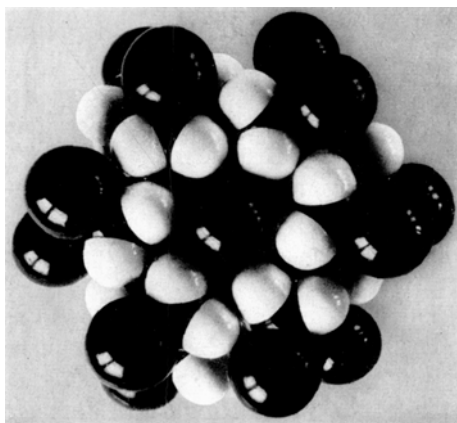


Abb. 24. Kalottenmodell des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{Cl}_{16}\text{H}_{30}$ aus $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$

gestalt herangezogen. Die Untersuchung lieferte für die Elementarzelle folgende Werte:

$$a = 9,0 \text{ \AA}; \quad b = 17,2 \text{ \AA};$$

$$c = 9,75 \text{ \AA}; \quad \gamma = 90^\circ;$$

$$\text{Zellvolumen} = 1500 \text{ \AA}^3.$$

Das Gitter ist innerhalb der Meßgenauigkeit orthogonal ($a \perp b$), trotzdem ist die Symmetrie nicht rhombisch, sondern monoklin (wahrscheinliche Raumgruppe: $P2/b; C_2^4$). Die Zelle enthält zwei Molekeln, die in zweizähligen

Achsen liegen, also auch selbst solche besitzen müssen. Noch unbestimmt ist die Höhenlage Z der Molekel auf der zweizähligen Achse und ihr Winkel ϑ in bezug auf die Achse (102), (49). Das nach Strukturformel (Tabelle 12) aufgebaute Modell besitzt eine zweizählige Achse, wie es nach dem Ergebnis der kristallographischen Untersuchung für die Molekel zu fordern ist, so daß die Strukturformel mit den röntgenographischen Daten in Übereinstimmung steht.

Wie aus der Zusammenstellung in Tabelle 13 und 14 hervorgeht, entstehen beim thermischen Zerfall des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$, $\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$, $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$, $\text{Si}_8\text{C}_{24}\text{H}_{66}$, $\text{Si}_9\text{C}_{27}\text{H}_{74}$, von denen auch die Verbindungen $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$, $\text{Si}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$, $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ und $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ ringförmig aufgebaut sind (48). $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$ und die höheren Verbindungen sind farbig. Die Farbe dieser gut löslichen Substanzen wird mit steigender Molekelgröße intensiver. $\text{Si}_5\text{C}_{13}\text{H}_{34}$ ist hellgelb, $\text{Si}_9\text{C}_{27}\text{H}_{74}$ intensiv gelbbraun. Alle fluoreszieren bei Bestrahlung mit UV-Licht. Durch optische Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß diese Farbe nicht von Verunreinigungen herrührt, sondern interessanterweise ein substanz eigenes Merkmal ist (48). Eine Färbung durch

Verunreinigung könnte auf gelösten farbigen Verbindungen und auf kolloid abgeschiedenen Fremdstoffen beruhen. Als färbende, lösliche Verunreinigungen kommen nach Art der Gewinnung der Siliciumverbindungen kondensierte aromatische Ringsysteme oder Polyene in Frage, die unter den Bedingungen der Pyrolyse von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ entstehen können. Diese organischen Verbindungen besitzen sehr charakteristische und gut untersuchte Banden im UV (85). Wenn die Siliciumverbindungen derartige Verunreinigungen in Konzentrationen enthalten, die für die beobachtete Farbe in Betracht kommen, so müßten die Banden dieser Verbindungen in den Absorptionsspektren sichtbar werden.

In Abb. 25 sind die Spektren der genannten Siliciumverbindungen im Bereich zwischen 500 und 200 $\text{m}\mu$ dargestellt. Die Absorptionsspektren der Siliciumverbindungen haben keine sehr ausgeprägten und charakteristischen Banden. Sie besitzen alle im Bereich zwischen 290 und 250 $\text{m}\mu$ einen Wendepunkt, der bei den niedermolekularen am deutlichsten in Erscheinung tritt. Mit steigendem Molekulargewicht erfolgt eine gleichmäßige Verschiebung des Absorptionsspektrums zum längerwelligen Gebiet. Kohlenstoffverbindungen mit Doppelbindungssystemen besitzen in dem Spektralgebiet, in dem die Spektren der Siliciumverbindungen völlig gleichmäßig verlaufen, charakteristische Banden.

Die Lösungen zeigen keinen Tyndall-Effekt, wie am $\text{Si}_6\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ näher untersucht wurde. Damit scheiden auch farbgebende kolloide Verunreinigungen als Ursache für die Farbe der Substanzen aus. Bei der thermischen Zersetzung des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ entsteht neben den erwähnten Verbindungen ein festes gelbbraunes Produkt, das teilweise mit den entstehenden flüssigen und schmelzbaren Umsetzungsprodukten aus dem Reaktionsgefäß herausgetragen wird, zum Teil die Innenwand des Reaktionsgefäßes bedeckt. Alle schmelzbaren Stoffe sind löslich in

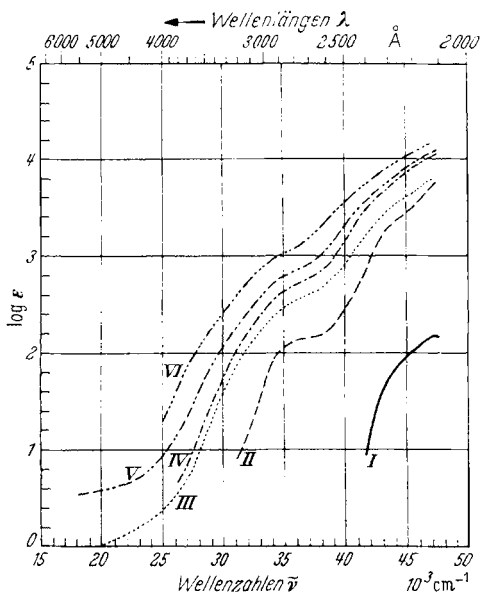
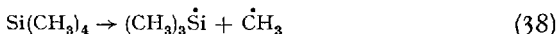


Abb. 25. Absorptionsspektren von Silicium-methylenverbindungen. I $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ in Cyclohexan; II $\text{Si}_4\text{C}_{13}\text{H}_{34}$ in Cyclohexan; III $\text{Si}_4\text{C}_{14}\text{H}_{36}$ in Cyclohexan; IV $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ in Cyclohexan; V $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ in Cyclohexan; VI $\text{Si}_9\text{C}_{27}\text{H}_{74}$ in Cyclohexan

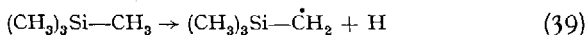
Benzol und können so von dem festen gelb-braunen Stoff abgetrennt werden, der mit wäßrigen und alkoholischen Alkalien nur eine unbedeutende Gasentwicklung gibt. Schon daraus ist zu erkennen, daß der vorliegende Stoff keine nennenswerten Beimengungen an elementarem Silicium enthalten kann. Im Mikroskop erscheint das gelb-braune Produkt homogen gelblich durchscheinend. Nach der Debye-Scherrer-Aufnahme ist die Substanz „röntgenamorph“. Sie enthält die Elemente Si, C, H im Verhältnis 1:2:3, so daß eine hochmolekulare vernetzte Siliciumkohlenwasserstoffverbindung vorliegt.

3. Zum Bildungsmechanismus der Silicium-methylen-Verbindungen bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

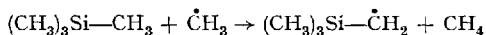
Es ist anzunehmen, daß die um 700° C in der Gasphase entstehenden zahlreichen Verbindungen über Radikalmechanismen gebildet werden. Bei der kinetischen Untersuchung des thermischen Zerfalls von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (700° C, längere Zersetzungszeiten) stellten HELM und MACK (74) eine Zersetzung in Silicium, H_2 , CH_4 und niedere Kohlenwasserstoffe fest und nahmen als Primärschritt des Zerfalls die Reaktion



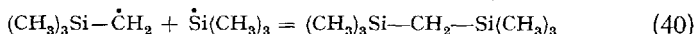
an. Nach den Untersuchungen zur pyrochemischen Bildung von Silicium-methylenen tritt bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (Zersetzungszeit von wenigen Minuten) die Abscheidung von elementarem Silicium praktisch völlig zurück, und es entstehen die im vorangehenden Abschnitt geschilderten Substanzgemische mit Si—C—Si-Gerüst (31). Zur Erklärung der Bildung dieser Verbindungen ist zusätzlich zu Gl. (38) die Reaktion



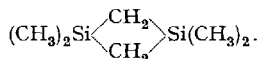
bzw.



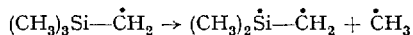
in Betracht zu ziehen, so daß über diese Vorgänge die zum Aufbau des Si—C—Si-Gerüsts erforderlichen Radikale entstehen und die Bildung des Grundkörpers nach



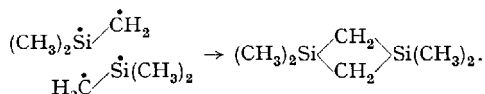
erfolgen dürfte. Die bevorzugte Bildung der ringförmig gebauten Siliciummethylen-Verbindungen, z. B. Si-hexamethyl-cyclocarbosilan, wird damit noch nicht verständlich. Von besonderer Bedeutung erscheint die Isolierung des $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ unter den Pyrolyseprodukten und die gesicherte Molekelstruktur dieser Verbindung mit der Formel



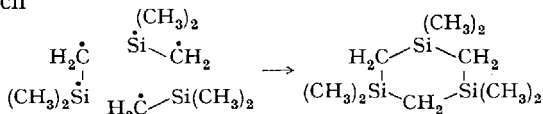
Ihre Bildung ist im Anschluß an Gl. (39) denkbar nach



und



Über das $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{i}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Radikal wird die Bildung des 6-Ringes verständlich nach



Wie weit über das Radikal $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{S}}\text{i}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ als Zwischenverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CH}_2$ auftreten kann, ist noch nicht zu übersehen (31).

Zur Bildung der in Tabelle 13 und 14 angegebenen höheren Verbindungen sind in diesem Mechanismus noch einige weitere Schritte erforderlich. Daß bei der Pyrolyse komplizierte Radikalreaktionen ablaufen, erkennt man auch an dem Auftreten von Benzol. Die Bildung von Benzol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ist vom $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ aus über die Kinetik des Zerfalls von Kohlenwasserstoffen zu verstehen.

4. Über SiCl-haltige Silicium-methylene aus der Pyrolyse von CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Die über die Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ zugänglichen, größtenteils Si-methylierten Cyclocarbosilane sind in der Regel reaktionsträge. Für weitere Untersuchungen sind Verbindungen mit gleichem Grundgerüst, aber reaktionsfähigen Gruppen (wie z. B. SiCl-Gruppen) erforderlich. Die Gewinnung von Cyclocarbosilanen mit mehreren SiCl-Gruppen ist durch Chlorierung der aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ gewonnenen Verbindungen nicht möglich. Orientierende Versuche ergaben, daß sich die Methylchlorosilane oberhalb 700°C unter Bildung verschiedener nieder- und höhermolekularer Silicium-methylene mit SiCl-Gruppen zersetzen (50). Zur präparativen Gewinnung dieser Produkte wurde die beim $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ausgearbeitete Strömungsmethode gewählt (47) (Abb. 21). Die thermische Zersetzung der Methylchlorosilane verläuft bei 700°C genügend schnell. Die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte ist von den Reaktionsbedingungen abhängig. Die einzelnen Methylchlorosilane verhalten sich bei der thermischen Zersetzung ähnlich. Sobald die Zersetzung des Methylchlorosilans beginnt, strömen aus der unteren Öffnung des Reaktionsgefäßes infolge der Saugwirkung der Umlaufpumpe weiße Nebel, die sich auf ihrem weiteren Weg bei Raumtemperatur in den Fallen niederschlagen; gleichzeitig entstehen gasförmige Produkte (langsamer Druckanstieg in der Apparatur). Sobald durch gebildete Gase (H_2 , CH_4)

Normaldruck erreicht wird, verläuft die Zersetzung ungünstiger (zu erkennen an der verminderten Nebelbildung). Nach einigen Tagen zeigen sich an dem unteren Ableitungsrohr des Reaktionsgefäßes farblose kristalline, gelbe und rotbraune Reaktionsprodukte. Beim Erhitzen schmilzt ein Teil, ein anderer sublimiert. Die geschmolzenen Stoffe lösen sich in den flüssigen Pyrolyseprodukten mit gelber bis roter Farbe.

In Tabelle 15, 16, 17 sind die destillativ aufgetrennten Pyrolyseprodukte der verschiedenen Methylchlorsilane mit ihren Eigenschaften

Tabelle 15. *Reaktionsprodukte aus CH_3SiCl_3*

Fraktion	Sdp. °C	Druck mm Hg	Vol. ml	Vol.-%	Eigenschaften
1	145	760	20	5,5	farblos, flüssig
2	175—180	760	210	57,6	farblos, flüssig
3	120	5	15	4,1	gelb, viscos
4	100	Hg-Vakuum	6	1,7	gelb, hochviscos
5	100	Hg-Vakuum	2	0,6	farblos, kristallin
6	210	Hg-Vakuum	12	3,3	rot, glasig, fest
7	Rückstand		100	27,2	braun, glasig, fest

Tabelle 16. *Reaktionsprodukte aus $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$*

Nr.	Sdp. °C	Druck mm Hg	Vol. ml	Vol.-%	Eigenschaften
1	118—120	760	25	2,8	farblos, flüssig
2	133	760	16	1,8	farblos, flüssig
3	137—140	760	90	10,2	farblos, flüssig
4	148—149	760	40	4,5	farblos, flüssig
5	154—157	760	93	10,6	farblos, flüssig
6	120—121	240	10	1,1	farblos, flüssig
7	138—140	230	28	3,2	farblos, flüssig
8	106—108	80	70	8,0	farblos, flüssig
9	110—112	3	20	2,3	farblose Kristalle
10	112—120	3	45	5,1	gelblich viscos mit farblosen Kristallen
11	150—170	1	6,5	0,7	gelb viscos mit farblosen Kristallen
12	191—193	1	10	1,1	gelb, fest mit farblosen Kristallen
13	218—220	1	12	1,4	orange, fest mit farblosen Kristallen
14	238—241	1	2	0,2	orange, fest
15	252—272	1	1	0,1	orange, fest
16	275—289	1	3,5	0,4	rötlich, glasig und löslich
17	288—290	1	19	2,2	rot, glasig, löslich
18	305—360	1	5	0,6	rot, glasig, löslich
19	Destillations- Rückstand		249	28,3	dunkelbraun, fest, schmelzbar, löslich
20	180—220	1	11	1,2	orange, flüssig, mit farblosen Kristallen
21	220—260	1	10	1,1	orange, hochviscos
22	260—290	1	8	0,9	rotbraun, fest, glasig
23	290—360	1	8	0,9	rotbraun, fest, glasig

Zu ihrer Darstellung war die Apparatur etwa 6 Wochen in Betrieb. Eingesetzt waren 4 Liter $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, aus denen 880 ml höhersiedender Verbindungen gebildet wurden. 2,5 Liter Methylchlorsilane wurden zurückgewonnen (23).

Tabelle 17. Isolierte Fraktionen aus den Zersetzungsprodukten des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Nr.	Sdp. °C	mm Hg	Menge in ml	Vol.-%	Eigenschaften
1	163—165	760	126	13,7	farblos, flüssig
2	170—174	760	101	11,0	farblos, flüssig
3	180—182	760	55	6,0	farblos, flüssig
4	98—100	3	16	1,7	a) $\frac{2}{3}$ farblos, schwach viscos b) $\frac{1}{3}$ farblose, großflächige Kristalle
5	97	1	5	0,5	farblos, schwach viscos
6	103—106	3	11	1,2	a) $\frac{1}{2}$ farblos, schwach viscos b) $\frac{1}{2}$ großflächige, weiße Kristalle
7	106—110	3	6	0,7	a) $\frac{2}{3}$ farblos, schwach viscos b) $\frac{1}{3}$ großflächige, weiße Kristalle
8	102—103	1	7	0,8	ölige Flüssigkeit mit weißen Kristallen
9	135	7	2—3	0,3	ölige Flüssigkeit mit weißen Kristallen
10	112	1	10	1,1	schwach gelbe Flüssigkeit mit weißen Kristallen
11	205—210	7	5	0,5	schwach gelbe Flüssigkeit mit weißen Kristallen
12	183	Hg-Vakuum	11	1,2	grünlich gelbe, hochviscose
13	214	Hg-Vakuum	11	1,2	Öle mit feinen weißen Kristallen
14	234	Hg-Vakuum	11	1,2	intensiv gelb fest, glasig
15	278	Hg-Vakuum	6	0,7	gelborange fest, glasig
16	Rückstand		190	20,6	braun, glasig, schmelzbar, löslich

Es sind nur die konstant siedenden Fraktionen angeführt. Die Angaben Vol.-% beziehen sich auf die Gesamtmenge (920 ml) der Reaktionsprodukte (23).

angegeben. Der bei der Destillation verbleibende Rückstand enthält SiCl -Gruppen, ist schmelzbar und löst sich in organischen Lösungsmitteln (23).

Bei der Darstellung von Reaktionsprodukten aus CH_3SiCl_3 war die Apparatur 16 Wochen in Betrieb. Es wurden insgesamt 9 Liter CH_3SiCl_3 eingesetzt. Daraus bildeten sich 2,0 Liter Reaktionsprodukte, die wesentlich höher siedend als das eingesetzte CH_3SiCl_3 . 6,5 Liter (Sdp. 60 bis 70° C) wurden nach der Umsetzung zurückgewonnen. Sie bestanden weitgehend aus einfachen Methylchlorsilanen. 1,7 Liter der Reaktionsprodukte sind farblos flüssig (85 %); 0,3 Liter sind ölige, farbige, feste schmelzbare Stoffe (15 Vol.-%).

Aus 2,7 Liter $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ konnten 920 ml höhersiedende und feste lösliche siliciumorganische Verbindung erhalten werden [1,5 Liter einfache Alkylsilane (Sdp. 55—68° C) wurden zurückgewonnen]. Von den Reaktionsprodukten bestehen 60 Vol.-% (550 ml) aus Fraktionen, die bei Normaldruck zwischen 163 und 200° C siedend, und 40 Vol.-% (370 ml) aus öligen und festen löslichen Anteilen.

Von den Pyrolyseprodukten der Methylchlorsilane konnten zunächst nur die leichter abtrennbaren Verbindungen untersucht werden (23). Neben dem rein stofflichen Interesse an allen dabei gebildeten Siliciumverbindungen erfordert ein Einblick in den Bildungsmechanismus eine systematische Untersuchung dieser Pyrolyseprodukte. Da die Schwierigkeiten der Auftrennung mit steigender Molekelgröße stark zunehmen, beschränkte sich die Untersuchung zunächst auf die Substanzen bis zu einer Siedetemperatur von etwa 200° C, wobei man besonderen Wert auf die Aufklärung der Verbindungen mit zwei Si-Atomen in der Molekel legte.

Durch Anwendung gaschromatischer Methoden (25), (27) konnten alle bei der Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und CH_3SiCl_3 gebildeten Verbindungen bis zu einem Siedepunkt von etwa 250° C erfaßt und ihr Mengenverhältnis bestimmt werden (32). Für die niedrigersiedenden Verbindungen (einschließlich aller mit zwei Si-Atomen) sind die Werte in Tabelle 18 zusammengestellt. Aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ entsteht die größere Zahl von Verbindungen.

Tabelle 18. Vergleich der Pyrolyseprodukte der drei Methylchlorsilane
(Siedebereich 54–200° C)

Verb.-Nr.	Gebildet aus			Formel
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	CH_3SiCl_3	
	(Verhältnis bezogen auf Verbindung 29=100)			
1	382	0,03	0,3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{SiCl}_4$ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ hydrolysierbare Verbindung
2	144	0,45	0,48	
3	6,3	0,03	—	
4	10	—	0,05	Kohlenwasserstoff
5	26,7	—	—	
6	0,15	0,04	0,51	
7	0,49	0,42	0,05	hydrolysierbare Si-Verbindung
8	0,49	0,78	—	
9	0,09	—	0,01	
10	0,98	0,82	—	Kohlenwasserstoff
11	4,75	0,56	0,33	
12	0,09	0,18	—	
13	0,16	1,3	0,02	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
14	0,33	—	1,01	—
15	2,3	3,3	0,05	—
16	0,82	—	2,5	$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$
17	0,80	1,2	0,48	—
18	0,57	—	—	—
19	3,8	1,2	—	—
20	13,6	—	—	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$
21	13,9	0,66	—	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$
22	0,85	—	—	—
23	71,4	10,7	—	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$
24	25,5	5,3	—	—
25	44,7	33,0	4,8	$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$
26	41,9	—	—	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$
27	2,1	—	—	—
28	141	23,7	0,49	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$
29	100	100	100	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$

Die identifizierten Substanzen mit zwei Si-Atomen in der Molekel enthält Tabelle 19. Die Möglichkeit ihrer gaschromatographischen Auftrennung zeigt Abb. 4. Ihre Strukturformeln ergeben sich teilweise aus den chemischen Eigenschaften und analytischen Daten. Bei den isomeren Verbindungen 3 und 4 bzw. 5 und 6 (Tabelle 19) handelt es sich um Substanzen mit weitgehend gleichen chemischen Eigenschaften; d. h. ihre Molekeln enthalten die gleichen Gruppen und sind demnach mehr oder weniger symmetrisch. Zur Zuordnung der Strukturformel dieser Isomeren wurde zusätzlich die Messung der Dipolmomente vorgenommen, davon ausgehend, daß an dem kleineren Dipolmoment die Molekel

Tabelle 19. 1,3-Disila-propane aus der Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ und ihre Verteilung

1	2	3	4	5		
				Verteilung im Pyrolyseprodukt von		
				$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$
Nr.	Verbindung	Siedepunkt °C 750 mm Hg	Dipol- moment in D	(bezogen auf Verbindung 9=100)		
1	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	135,5	1,04	0,16	1,3	0,02
2	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$	155,6	2,03	13,6	—	—
3	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$	156,2	2,30	13,9	0,66	—
4	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$	169,2	1,70	41,9	—	—
5	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	173,0	2,28	141	23,7	0,50
6	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$	159,0	2,06	71,4	10,7	—
7	$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$	166,3	1,98	44,7	33	6,8
8	$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	138,7	1,90	0,8	—	2,5
9	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$	180,6	2,63	100	100	100

größerer Symmetrie zu erkennen ist. Die gemessenen Dipolmomente zeigen für die beiden Isomeren-Paare deutliche Unterschiede, wodurch die Zuordnung der Strukturformeln ermöglicht wird.

Nach Tabelle 19 wurden aus den Pyrolyseprodukten des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ alle denkbaren Verbindungen der Grundstruktur $\geq\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\leq$ mit Cl- und CH_3 -Gruppen isoliert außer dem zu Verbindung Nr. 7 (Tabelle 19) isomeren $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$. Es ist auch mit dieser Verbindung zu rechnen, und wahrscheinlich kommt der bisher nicht rein zu isolierenden Substanz Nr. 24, Tabelle 18 diese Formel zu. In Tabelle 19, Spalte 5 wird die Verteilung der 1,3-Disilapropane in den Pyrolyseprodukten der drei Methylchlorsilane verglichen, wobei die Menge des $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ gleich 100 gesetzt wird. Danach werden aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bevorzugt $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$, $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$, $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ gebildet, aus $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ die Verbindungen $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$. Unter den

Verbindungen aus CH_3SiCl_3 steht das $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ weit an der Spitze. Der Anteil der 1,3-Disila-propane am gesamten Pyrolyseprodukt beträgt beim $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 32 %, beim $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 43 % und beim CH_3SiCl_3 60 %. In den Pyrolyseprodukten des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ lassen sich in diesem Siedebereich SiH-haltige Verbindungen (IR-Spektrum) nachweisen, deren Anteil entsprechend der gaschromatographischen Untersuchung (Tabelle 18) aber nur klein ist.

Die Untersuchung der Substanzen mit höherem Molekulargewicht aus der Pyrolyse der Methylchlorsilane setzt die Abtrennung der einzelnen Verbindungen aus dem Gemisch voraus. Die destillative Auftrennung der Si-chlorierten Silicium-methylene bereitet aber bereits bei

Tabelle 20. Zusammenstellung von Si-H-haltigen 1,2-Disila-propanen aus den entsprechenden SiCl-haltigen Verbindungen

Verbindung	Kp
1. $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	17° C/757 mm Hg
2. $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	70,5–71° C/768 mm Hg
3. $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3 +$ $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ (2:3)	71° C/768 mm Hg
4. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$	91–92° C/768 mm Hg
5. $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$	88,5° C/768 mm Hg
6. $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	107° C/768 mm Hg
7. $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2 +$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ (1:3)	103° C/768 mm Hg
8. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	120° C/768 mm Hg

Substanzen mit drei Si-Atomen in der Molekel wegen der Höhe der Siedepunkte Schwierigkeiten, und auch die gaschromatographischen Methoden werden aus dem gleichen Grunde unzulänglich, obwohl in besonders günstigen Fällen einzelne Verbindungen bereits gefaßt werden konnten, z.B. $[\text{SiCl}_2-\text{CH}_2]_3$ (42). Es wurde deshalb versucht, in den Silicium-methylenen mit SiCl-Gruppen das Cl-Atom durch das H-Atom zu ersetzen (Umsetzung mit LiAlH_4), wodurch der Siedepunkt der entsprechenden Verbindungen erheblich erniedrigt wird und die Pyrolyse-gemische somit der destillativen und gaschromatographischen Auftrennung in einem vergrößerten Bereich zugänglich werden, aber die Zahl der funktionellen Gruppen in der jeweiligen Molekel erhalten bleibt. Auf diese Weise wurden auch Vertreter der bisher wenig bekannten SiH-haltigen Si-methylene zugänglich (51). Dieser Weg setzt voraus, daß bei der Umsetzung der SiCl-haltigen Silicium-methylene mit LiAlH_4 keine Änderungen im Molekelgerüst erfolgen.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde an der Hydrierung eines Gemisches verschiedener Si-chlorierter Silicium-methylene mit zwei Si-Atomen überprüft. In Tabelle 20 sind diese Verbindungen zusammen-

gestellt, die durch Hydrierung bekannter SiCl-haltiger 1,3-Disila-propane aus der Pyrolyse der Methylchlorosilane gewonnen wurden (Tabelle 19) und deren Strukturformel dementsprechend angegeben werden kann.

Bei der Hydrierung dieser Verbindungen erfolgen neben der Überführung in die SiH-Gruppe keine Veränderungen. Schwierigkeiten schienen zunächst bei der Hydrierung der Isomeren-Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ sowie bei $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ aufzutreten.

Aus dem Gemisch der beiden Isomerenpaare konnte nach der Hydrierung gaschromatographisch jeweils nur ein Peak beobachtet werden, der nach gaschromatographischem Vergleich mit $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ bzw. mit $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ identisch war. Es bestand daher der Verdacht, daß bei der Hydrierung der Isomerenpaare jeweils das eine Isomere zu Gunsten des anderen verschwunden sei. Diese Befürchtung war aber unbegründet, denn nach Chlorierung der Si-H-haltigen Substanz aus jedem Isomerenpaar erschienen im Gaschromatogramm wieder je zwei Peaks, die nach den Retentionszeiten den beiden SiCl-Isomeren $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ und $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ zuzuordnen sind. Ebenso wurde dieser Weg an der Überführung des $[\text{SiCl}_2-\text{CH}_2]_3$ zum $[\text{SiH}_2-\text{CH}_2]_3$ überprüft (51).

Nach diesen Ergebnissen konnte bei der weiteren Untersuchung davon ausgegangen werden, daß bei der Umsetzung Si-chlorierter Silicium-methylene mit LiAlH_4 unter den gewählten Reaktionsbedingungen neben der Überführung der SiCl- in die SiH-Gruppe keine weiteren Veränderungen in der Molekel vorgehen, so daß aus der Struktur der isolierten SiH-haltigen Silicium-methylene Rückschlüsse auf den Bau der Si-chlorierten Silicium-methylene im jeweiligen Pyrolysegemisch möglich sind. Durch Hydrierung der Pyrolyseprodukte der drei Methylchlorosilane konnten alle Verbindungen mit drei Si-Atomen isoliert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengestellt (51).

Aus dem Vergleich der Anteile jeder Verbindung am hydrierten Pyrolysegemisch folgt, daß die Neigung zur Ausbildung von Sechsringen (alternierend drei Si- und C-Atome) um so größer wird, je mehr Si- CH_3 -Gruppen in der Ausgangssubstanz vorgelegen haben.

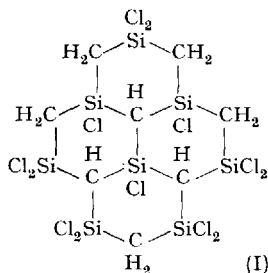
Die Untersuchung der höheren Pyrolyseprodukte der Methylchlorosilane ist noch nicht abgeschlossen, läßt aber erkennen, daß vor allem ringförmige Silicium-methylene mit SiCl-Gruppen entstanden sind, die im Grundgerüst den Produkten aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ entsprechen. Aus den Pyrolyseprodukten des CH_3SiCl_3 wurde das $[\text{SiCl}_2-\text{CH}_2]_4$ (Schmp. 247°C abgeschlossenes Röhrchen), Si-oktachlor-1,3,5,7-tetrasilacyclooctan isoliert (52), und aus $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ entstehen kristalline Silicium-methylene mit vier Si-Atomen und wechselnder Zahl von SiCl-

Tabelle 21. Zusammenstellung Si-haltiger Silicium-methylene aus dem hydrierten Pyrolysegemisch der Methylchlorosilane mit Angabe der entsprechenden SiCl-khaltigen Si-methylene aus der Pyrolyse

I Isolierte Verbindung	Kp °C/mm Hg	II Entsprechende Verbindung im Pyrolysegemisch	Anteil am Pyrolyseprodukt aus		
			CH ₃ SiCl ₃	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	(CH ₃) ₃ SiCl
			[bezogen auf (SiH ₂ -CH ₂) _n =100]		
1. H ₃ Si-CH ₂ -SiH ₂ -CH ₂ -SiH ₃	100/760	Cl ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₂ -CH ₂ -SiCl ₃	109	28	14
2. H ₃ Si-CH ₂ -SiH ₂ -CH ₂ -SiH ₂ (CH ₃)	123/758	Cl ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₂ -CH ₂ -SiCl ₂ (CH ₃)	45	—	69
* 3. H ₃ Si-CH ₂ -SiH ₂ -CH ₂ -SiH(CH ₃) ₂	133/762	Cl ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₂ -CH ₂ -SiCl(CH ₃) ₂	—	—	155
4. (CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	135/768	(CH ₃) ₃ Si-CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	—	—	64
5. H ₂ C<SiH ₂ -CH ₂ >SiH ₂	142/760	H ₂ C<SiCl ₂ -CH ₂ >SiCl ₂	100	100	100
* 6. H ₃ Si-CH ₂ -SiH ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	154/756	Cl ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	—	—	69
7. H ₂ C<SiH ₂ -CH ₂ >SiH(CH ₃)	159/766	H ₂ C<SiCl ₂ -CH ₂ >SiCl(CH ₃)	25	50	960
* 8. H ₂ C<SiH ₂ -CH ₂ >Si(CH ₃) ₂	166/764	H ₂ C<SiCl ₂ -CH ₂ >Si(CH ₃) ₂	—	—	1690
* 9. H ₂ C<Si-CH ₂ >Si-CH ₃	180/764	H ₂ C<Si(CH ₃)-CH ₂ -Si(CH ₃)Cl>Si(CH ₃) ₂	—	—	1000
* 10. H ₂ C<Si-CH ₂ >Si(CH ₃) ₂	190/764	H ₂ C<Si(CH ₃)-CH ₂ -Si(CH ₃) ₂ >Si(CH ₃) ₂	—	—	168
11. H ₂ C<Si-CH ₂ >Si(CH ₃) ₂	~200	H ₂ C<Si(CH ₃) ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₂ >Si(CH ₃) ₂	—	—	~30

* Die Stellung der CH₃-Gruppen am Si ist noch nicht bestimmt.

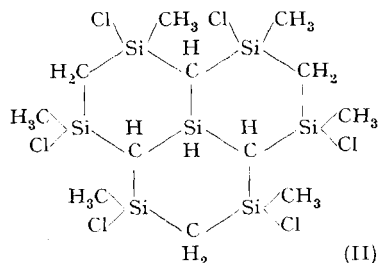
bzw. SiCH_3 -Gruppen, die im Grundgerüst den Verbindungen Nr. 8, Tabelle 12 aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ entsprechen (23). Unter den höhermolekularen, teils farbigen Siliciumverbindungen, die beim thermischen Zerfall des CH_3SiCl_3 entstehen, konnte bisher eine leuchtend rote, schmelzbare, bei Zimmertemperatur glasig feste, in unpolaren Lösungsmitteln gut lösliche Substanz untersucht werden (23). Sie läßt sich durch Destillation im Hg-Vakuum (210°C) von den farblosen, kristallinen Beimengungen reinigen. Durch die Luftfeuchtigkeit spaltet die sonst außerordentlich beständige Verbindung leicht HCl ab. In rauchender HNO_3 zeigt sie zunächst kaum eine Veränderung und man kann sie mit konzentriertem H_2SO_4 erwärmen, ohne daß eine weitergehende Zersetzung eintritt. Die Lösungen der Substanz geben mit Alkalien keine H_2 -Entwicklung und vermögen auch AgNO_3 nicht zu reduzieren. Es liegen also weder $\text{Si}-\text{Si}$ - noch SiH -Gruppen vor, was durch die IR-Aufnahme (keine $\text{Si}-\text{H}$ -Bande) bestätigt wird. Das gesamte Chlor ist am Silicium gebunden, denn es läßt sich in wäßrigem Methanol als HCl abspalten. Aus den analytischen Daten folgt die Summenformel $\text{Si}_8\text{C}_8\text{Cl}_{13}\text{H}_{13}$. Über die Strukturformel der Verbindung lassen sich folgende Aussagen machen: Nach den chemischen Eigenschaften steht das gesamte Chlor am Silicium, und die Si-Atome können nur über je ein C-Atom verbunden sein. Eine lineare Strukturformel scheidet für diese hochchlorierte Verbindung aus (Summenformel der Kette: $\text{Si}_8\text{C}_8\text{Cl}_{17}\text{H}_{17}$, $\text{MG}=941$), ebenso ein einfacher Ring (Summenformel: $\text{Si}_8\text{C}_8\text{Cl}_{16}\text{H}_{16}$, $\text{MG}=904$). Die chemischen Eigenschaften und die Summenformel lassen sich durch Strukturformel (I) aus vier kondensierten Sechsringen wiedergeben.



Unter den verschiedenen Möglichkeiten der Kondensation von vier Sechsringen (alternierende Si- und C-Atome) ist die symmetrische Anordnung die wahrscheinlichste (23).

Eine weitere Verbindung dieses Typs, $\text{Si}_7\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_6$ Formel (II), ließ sich aus den Pyrolyseprodukten des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ abtrennen. Sie ist im Hg-Vakuum bei 234°C destillierbar, eine bei Raumtemperatur gelbe, glasartig spröde Substanz, die sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löst. Die im IR-Spektrum nachweisbare SiH -Gruppe

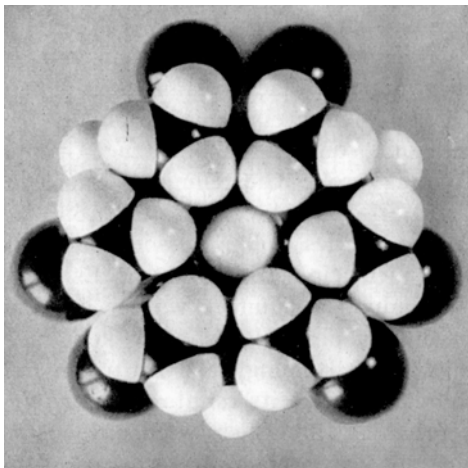
spaltet bei Behandlung mit heißen Alkalien keinen Wasserstoff ab. Für die Strukturformel ergeben sich aus der analytischen Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften folgende Aussagen: Alle Chloratome sind am Silicium gebunden. Die Verbindung enthält keine Si—Si-Bindung, so daß die Verkettung der Si-Atome über C-Atome erfolgen muß. Nach dem Silicium-Kohlenstoff-Verhältnis in der Verbindung ($\text{Si}:\text{C}=7:12$) ist eine kettenförmige Strukturformel mit alternierenden Si- und C-Atomen auszuschließen. (Die kohlenstoffärmste Kette mit 7 Si-Atomen, 6 Si—Cl- und einer SiH-Gruppe hat das Verhältnis $\text{Si}:\text{C}=7:15$). Kohlenstoffärmere Strukturen können nur cyclisch sein, aber auch ein einfacher Ring ($\text{Si}_7\text{Cl}_6\text{C}_{14}\text{H}_{36}$) kommt aus analytischen Gründen kaum in Betracht. Zusammensetzung und chemisches Verhalten der Verbindung lassen sich durch die aus drei kondensierten Sechsringen bestehende Strukturformel wiedergeben.



Das chemische Verhalten von Verbindung (II) gibt Anhaltspunkte für die Anordnung der Ringe und für die Verteilung der Gruppen am Grundgerüst. Die vorliegende SiH-Gruppe ist auch unter verschärften Reaktionsbedingungen der alkalischen Hydrolyse nicht zugänglich. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann sterisch erklärt werden und erinnert an die Alkalibeständigkeit der SiH-Gruppe im $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$ (Si-dodecamethyltricyclocarbosilan) (49). Für die Anordnung der drei Sechsringe im $\text{Si}_7\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_6$ ergeben sich drei Möglichkeiten. Unter diesen kann aber die SiH-Gruppe nur in der Formel (II) entsprechenden Anordnung sterisch so geschützt sein, daß sie sich der alkalischen Hydrolyse entzieht, da sie an dem den drei Ringen gemeinsamen Si-Atom steht und von Methylgruppen umgeben wird. Formel (II) gibt die Struktur der Molekel, das Kalottenmodell (Abb. 27) die Verteilung der Gruppen wieder. Die Verbindung $\text{Si}_7\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_6$ ist ein Derivat des $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$.

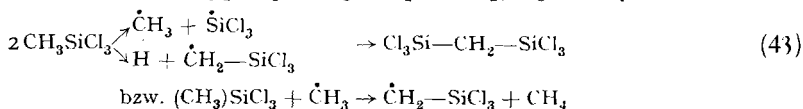
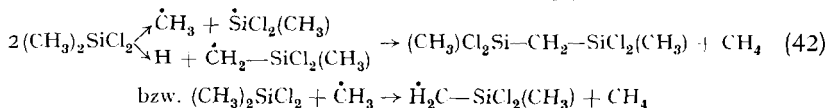
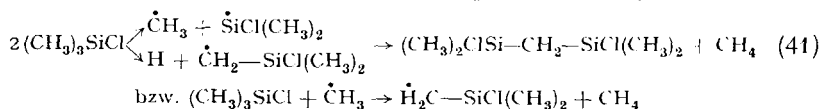
Die Untersuchungsergebnisse der höheren Pyrolyseprodukte ermöglichen noch kein vollständiges Bild. Um überblicken zu können, wie sich die einzelnen Elemente im Pyrolysegemisch verteilen, wurde das gesamte Pyrolyseprodukt des CH_3SiCl_3 zur analytischen Untersuchung in drei Substanzgruppen aufgeteilt (1. Verbindungen mit einem Si-Atom,

2. Verbindungen mit zwei Si-Atomen, 3. höhere Produkte). Das Gemisch der Verbindungen mit zwei Si-Atomen enthält 71 % Chlor, 20% Silicium und 6,2% Kohlenstoff. Im Gemisch der höheren Verbindungen fällt der Cl-Wert auf 59,6%, während der Si-Wert (26,4%) und der C-Wert (12%) ansteigen. Daraus ist im Zusammenhang mit Tabelle 12 zu erkennen, daß sich in den Reaktionsprodukten das Chlor in den hochchlorierten 1,3-Disilapropanen anreichert, was offenbar damit zusammenhängt, daß diese am wenigsten geeignet sind, höhere Si-methylene bei der Pyrolyse aufzubauen (32). Daß sich die Fähigkeit zur Bildung höherer Verbindungen mit steigender Zahl der SiCl-Gruppen verringert, gibt auch ein Vergleich der höhermolekularen Reaktionsprodukte der drei Methylchlorsilane zu erkennen.

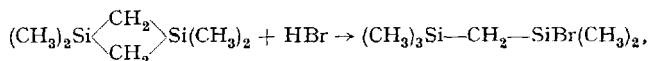
Abb. 26. Kalottenmodell des $\text{Si}_7\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_4$.

5. Zum Bildungsmechanismus SiCl-haltiger Silicium-methylene bei der Pyrolyse der Methylchlorsilane

Für die Bildung der Pyrolyseprodukte der Methylchlorsilane muß nach den Reaktionsbedingungen (Gasphase; 700°C) ein Radikalmechanismus angenommen werden. Besonders aufschlußreich für Vorstellungen zum Bildungsmechanismus scheinen die in Tabelle 19 zusammengestellten SiCl-haltigen Silicium-methylene mit zwei Si-Atomen. So wie bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ kann auch im Falle der Methylchlorsilane mit der Spaltung der Si—C- und C—H-Bindung gerechnet werden. Damit ist in einfacher Weise die Bildung einiger Verbindungen zu erklären:



Es ist aber an Hand der gebildeten Verbindungen sofort zu übersehen, daß auch eine Spaltung der SiCl-Gruppen erfolgen muß; denn aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ werden Verbindungen gebildet, in denen mehr Cl-Atome am Si-Atom gebunden sind als in der Ausgangsverbindung. Wenn man die Spaltung $\text{SiCl} \rightarrow \dot{\text{Si}} + \text{Cl}$ einbezieht, so läßt sich damit durch Rekombination entsprechender Radikale die Bildung der isolierten Verbindungen erklären. Aus Tabelle 19 ist zu ersehen, daß aus einem Methylchlorsilan keineswegs alle denkbaren 1,3-Disilapropane mit gleicher Häufigkeit entstehen und daß auch die nach Gl. (41), (42) am einfachsten zu bildenden Verbindungen nicht die häufigsten sind, sondern daß bevorzugt Gruppenanordnungen auftreten, deren Bildung große Umstellungen erfordert; z. B. $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Ob dabei der Austausch des Chlors ausschließlich über freie Cl-Atome verläuft, ist noch nicht eindeutig zu sagen. Es ist auffällig, daß keine C-chlorierten Verbindungen gefunden wurden und daß in den gasförmigen Pyrolyseprodukten des CH_3SiCl_3 z. B. kein HCl nachgewiesen werden konnte, mit dessen Bildung beim Auftreten freier Cl-Atome gerechnet werden sollte. Andererseits konnte unter den Verbindungen mit zwei Si-Atomen keine Substanz isoliert werden, die dem bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ entstehenden Vierring [1,3-Disila-cyclobutan] entspricht (32), (31). Dieser gespannte Ring wird bereits bei niedriger Temperatur mit HBr gespalten nach



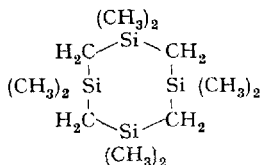
so daß unter den Bedingungen der Pyrolyse auch eine entsprechende Reaktion mit HCl zu erwarten ist. Damit ließe sich das Fehlen von HCl im Pyrolyseprodukt und die große Häufigkeit der unsymmetrisch chlorierten Si-methylene [Tabelle 19; Verbindung 5,6 aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$] erklären. Die Voraussetzungen für die Bildung dieses Vier-ringes scheinen gegeben, da aus allen drei Methylchlorsilanen der Sechsring (1,3,5-Trisila-cyclohexan) entsteht (Tabelle 21), dessen Bildung ähnlich wie bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ über $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{Si}}\text{Cl}_2$ -Radikale verständlich wird.

Wenn man das Verhältnis Si:C:H:Cl in der Ausgangsverbindung CH_3SiCl_3 (1:1:3:3) mit dem im gesamten flüssigen und höhermolekularen Reaktionsprodukt vergleicht, so erhält man für das Reaktionsprodukt (ausgenommen die unter Raumtemperatur siedenden gasförmigen Produkte, die keine Si-Verbindung enthalten) Si:C:H:Cl=1:0,75:1,82:3,06. Das gesamte Chlor ist am Silicium gebunden, da es hydrolytisch leicht als Cl-Ion abzuspalten ist. Das Verhältnis Si:Cl ist also gegenüber der Ausgangsverbindung unverändert, so daß demnach keine nennenswerten

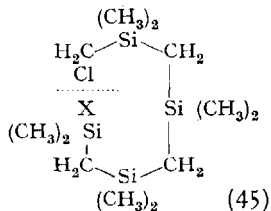
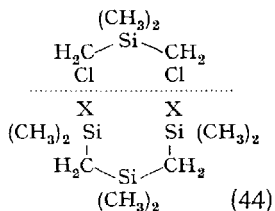
Mengen flüchtiger Verbindungen wie HCl entstanden sein können. Dagegen hat sowohl der C- als auch der H-Wert in den Reaktionsprodukten abgenommen. Die gasförmigen Produkte bestehen aus Verbindungen dieser Elemente (H_2 , Kohlenwasserstoffe, bevorzugt CH_4).

IV. Metallorganische Synthese von ringförmigen Silicium-methylenen

Wie in Abschnitt III dargestellt wurde, sind über die Pyrolyse des $Si(CH_3)_4$ und der Methylchlorsilane ringförmige Silicium-methylene (Cyclocarbosilane) zugänglich. Für die weitere Entwicklung dieses Gebietes, besonders für die Aufklärung der noch wenig untersuchten höheren Verbindungen, ist es in manchen Fällen unerlässlich, den Aufbau solcher Ringe durch schrittweise Synthese zu beherrschen. Dies setzt Verbindungen mit reaktionsfähigen Gruppen am Si- und am C-Atom voraus, aus denen sich Molekeln mit mehreren Si-Atomen aufbauen lassen, die an ausgewählten Atomen funktionelle Gruppen tragen. Es wurde versucht, zunächst die Verbindung I zu synthetisieren.

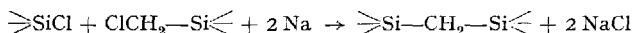


Aus der Strukturformel (I) ergeben sich verschiedene Wege, über die eine Synthese denkbar ist. Der letzte Schritt besteht stets im Ringschluß unter Bildung einer Si—C—Si-Bindung aus den Gruppen $\geq Si \cdot CH_2X$ und $XSi <$, wie für Verbindung (I) aus den Formeln (44) und (45) ersichtlich ist.



Auch kompliziertere Ringverbindungen dieser Klasse werden durch schrittweise Synthese zugänglich, wenn sich lineare Si-methylene mit funktionellen Gruppen (Halogen, OR, CH_2Cl) an ausgewählten Si-Atomen aufbauen lassen. Eine gelenkte Synthese setzt voraus, daß die Darstellung des Verbindungstyps $(CH_3)_2XSiCH_2Me$ und $(CH_3)_2X_2SiCH_2Me$ ($Me=Li, Mg, X=Halogen \text{ oder } OR$) möglich ist. Der Aufbau des

Si—C—Si-Gerüsts ist dann durch Umsatz einer solchen metallorganischen Verbindung mit einem Chlorsilan mit funktioneller Gruppe denkbar. Die Schwierigkeiten bestehen sowohl im Aufbau entsprechender metallorganischer Siliciumverbindungen als auch in der Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen der funktionellen Gruppen bei der Kondensation zum Si—C—Si-Gerüst. Das chemische Verhalten der Si—C-Bindung ist durch Substituenten am Si-Atom zu beeinflussen, und es ist damit zu rechnen, daß auch die C—Cl-Gruppe am Si-ständigen C-Atom von der Substitution am betreffenden Si-Atom nicht unabhängig ist und damit Änderungen in der Bildungstendenz der Si—CH₂Me-Gruppe auftreten (53). Schon länger ist der Aufbau linearer voll-methylierter Silicium-methylen-Verbindungen (112) bis zu Molekeln mit vier Si-Atomen nach $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Me} + \text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl} = (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ usw. bekannt. Nebenreaktionen sind hier wegen der beschränkten Zahl der funktionellen Gruppen weitgehend ausgeschlossen, aber damit wird die Anwendung auf den Aufbau der unverzweigten Kette beschränkt. Beim Umsatz äquimolarer Mengen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ mit $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})$ könnte man dementsprechend mit dem $(\text{CH}_3)_3\text{Si—CH}_2\text{—SiCl}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})$, einer Verbindung mit einem quasi bi-funktionellen Si-Atom rechnen, aber die Reaktion liefert in beträchtlichem Maße das unerwünschte $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$, woraus die Schwierigkeiten bei der Herstellung höherer Silicium-methylen-Verbindungen mit reaktionsfähigen Gruppen bereits sichtbar werden. Für einige Fälle wird die Wurtz-Fittig-Reaktion zum Aufbau von einfachen Siliciummethylenen nach

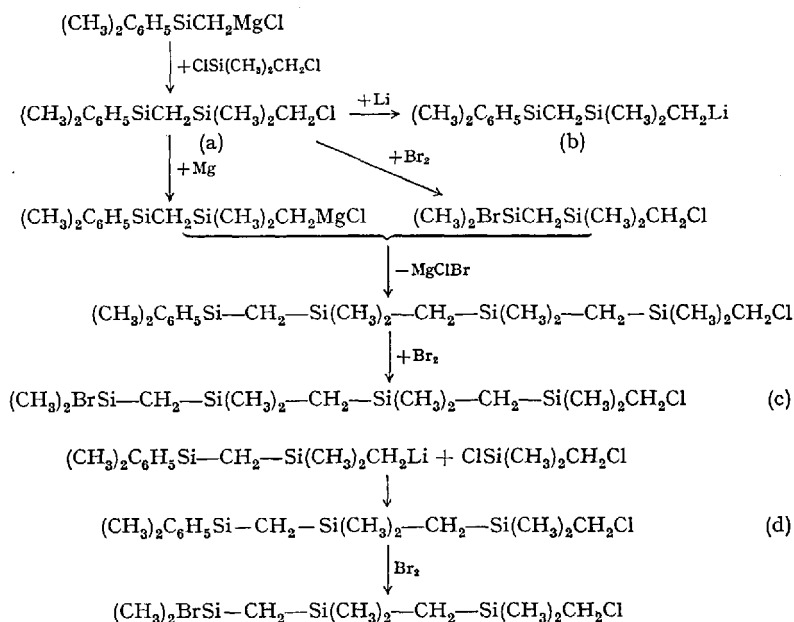


angegeben (72), (9). So sind Verbindungen mit funktionellen Gruppen an verschiedenen Si-Atomen wie $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ erhalten worden. Dabei entstehen leicht höhermolekulare ölige Produkte mit reduzierenden Eigenschaften, so daß die Ausbeuten der angestrebten Si-funktionellen Zwischenverbindungen für eine weitere Synthese meist unzureichend sind.

1. Die Gewinnung funktioneller Silicium-methylene durch Aufbau und Spaltung von Phenyl-chlormethyl-Silicium-methylenen

Beim Aufbau von Si-funktionellen (Si—OR, Si—Halogen) Mg- oder Li-organischen Verbindungen ergeben sich Schwierigkeiten, weil die entstandene Li-Verbindung mit der noch nicht umgesetzten Ausgangssubstanz gleich weiterreagiert oder die entsprechende Silicium-verbindung mit Magnesium nicht zur Reaktion zu bringen ist [z.B. $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiCH}_2\text{Cl}$ oder $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Si—CH}_2\text{Cl}$ (53)]. Es war deshalb naheliegend, die Synthese der metallorganischen Verbindungen und

deren weitere Umsetzung bis zu einer möglichst hohen Stufe mit Derivaten vorzunehmen, die am Si-Atom Schutzgruppen tragen, welche anschließend durch Spaltung in Si-funktionelle Gruppen zu überführen sind. Als Schutzgruppe ist die Si—C₆H₅-Gruppe geeignet, da die Bildung von (CH₃)₂C₆H₅Si—CH₂MgCl beschrieben ist (110) und die Spaltungsmöglichkeiten der Si—C₆H₅-Gruppe (Halogen und Halogenwasserstoffe) bekannt sind (36), (111). Die Synthese von (I) ist im letzten Schritt durch eine intermolekulare Kondensation [Formel (45)] denkbar. Hier ist das (CH₃)₂C₆H₅SiCH₂MgCl eine wertvolle Ausgangsverbindung. Der Aufbau der Zwischenprodukte erfolgte auf folgendem Weg:

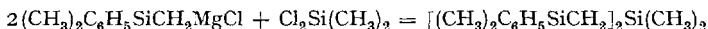


Zur Bildung von (a) wurden stöchiometrische Mengen der beiden Ausgangsprodukte 49 Std in siedendem Äther umgesetzt und anschließend nach weitgehendem Abdestillieren des Äthers noch 8 Std auf 100° C erhitzt. Die erhaltenen Ausbeuten an (CH₃)₂C₆H₅SiCH₂Si(CH₃)₂CH₂Cl lagen je nach Umsetzungsdauer zwischen 15—30%. (a) ist eine farblose Flüssigkeit, die in Äther mit Mg praktisch quantitativ die Grignard-Verbindung bildet. In Pentan ist (a) mit Li nicht umzusetzen, dagegen bildet sich in Äther die Li-Verbindung (b) (dunkelbraune Lösung). Es konnten jedoch stets nur etwa 50% der berechneten Menge Li umgesetzt werden. Beim Vereinigen der Li-Verbindung (b) mit ClSi(CH₃)₂CH₂Cl entfärbt sich das Gemisch, und es entsteht (CH₃)₂C₆H₅Si—CH₂—Si(CH₃)₂—CH₂—Si(CH₃)₂CH₂Cl (d), eine farblose, leicht viskose Flüssig-

keit, die sich in Äther sowohl mit Li als auch mit Mg zur metallorganischen Verbindung umsetzen läßt und mit Br_2 quantitativ $(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ bildet. Die Synthese des linearen 1,4 bifunktionellen Tetrasilmethylen (c) kann sowohl schrittweise vom Di- (b) über das Trisilmethylen (d) erfolgen, als auch durch Umsetzung der Metallverbindung von (a) mit dem $(\text{CH}_3)_2\text{BrSiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Der letzte Weg liefert wegen der geringeren Zahl der Zwischenstufen die höhere Ausbeute. Größere Reaktionsfähigkeit besitzt die Li-Verbindung, die sich aber nur mit einer Ausbeute von 50 % bildet, wogegen die Mg-Verbindung praktisch in der berechneten Menge erhalten wird.

Beim Zusammengeben von $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{MgCl}$ mit $\text{BrSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ in Äther ist schon bald eine Umsetzung festzustellen und nach $3\frac{1}{2}$ Std konnte das Reaktionsgemisch hydrolysiert und aufdestilliert werden. Dabei war keine reine Substanz zu erhalten. Das zwischen $139-164^\circ\text{C}$ bei 1 mm Hg übergehende Substanzgemisch wurde zur Spaltung der $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe mit Brom umgesetzt. Anschließend war durch Destillation das gewünschte $(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ abzutrennen (53).

Um die Synthese des Achtringes auf dem durch Formel (44) angedeuteten Weg zu ermöglichen, sind andere Si-funktionelle Zwischenverbindungen erforderlich. Hier ist das $(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ ein wichtiges Zwischenglied, und nach dem Vorausgehenden ist zu übersehen, daß diese Verbindung nach



und anschließende Umsetzung mit Br_2 zugänglich wird. Das $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ läßt sich zwar mit guter Ausbeute gewinnen, aber die Umsetzung mit dem Chlorsilan verläuft außerordentlich langsam und mit unbefriedigender Ausbeute (nach 14 Tagen 17%). In vielen Fällen sind günstigere Umsetzungsbedingungen zu erzielen, wenn die Mg-Verbindung durch die Li-Verbindung ersetzt wird, wie auch von angelsächsischen Autoren beim Aufbau der am Si-Atom vollmethylierten linearen Silicium-methylene (112) beobachtet wurde.

2. Zur Darstellung des $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}-\text{CH}_2\text{Li}$

In Analogie zur Bildung des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ (116) aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ und Lithium war es naheliegend, durch die entsprechende Umsetzung des $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{Cl}$ das $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{Li}$ anzustreben. Aber alle Bemühungen, diese Reaktion in Pentan, Diäthyläther, Tetrahydrofuran bei erhöhter Temperatur und verlängerter Reaktionszeit herbeizuführen, waren ohne Erfolg. Das ist besonders auffällig, da $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ leicht entsteht und $(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiCH}_2\text{Cl}$ sowie $(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ zwar mit Li, nicht aber mit Mg reagieren. Von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ aus ge-

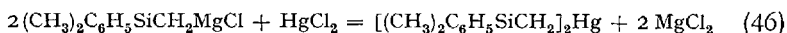
sehen, das mit beiden Metallen die entsprechenden metallorganischen Verbindungen bildet, ist dies auf den Einfluß der C_2H_5O - bzw. C_6H_5 -Gruppen zurückzuführen, wie auch Tabelle 22 zu erkennen gibt. Der Einfluß der $Si-C_6H_5$ -Gruppe wird noch durch die Beispiele 5, 6 und 7 ergänzt. Trägt das zur $C-Cl$ -Gruppe benachbarte Si -Atom zwei

Tabelle 22. Zur Umsetzung der $SiCH_2Cl$ -Gruppe mit Li und Mg

Verbindung	Reaktion mit	
	Mg	Li
1. $(CH_3)(C_2H_5O)_2SiCH_2Cl$	keine	gut
2. $(CH_3)_2(C_2H_5O)SiCH_2Cl$	keine	gut
3. $(CH_3)_3SiCH_2Cl$	gut	gut
4. $(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2Cl$	gut	keine
5. $(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2$ $(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2$ $\left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2Cl \end{array} \right.$	keine	keine
6. $(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2$ CH_3 $\left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2Cl \end{array} \right.$	gut	gut
7. $(CH_3)_2C_6H_5Si-CH_2-Si(CH_3)_2$ $CH_2-Si(CH_3)_2CH_2Cl$	gut	gut

$(CH_3)_2C_6H_5Si-CH_2$ -Gruppen, so bleibt die Bildung der Li- und Mg-Verbindung aus, trägt es nur eine, so erfolgt die Umsetzung sowohl mit Li als auch mit Mg. Die Beeinflussung durch Substituenten am Si-Atom ist offensichtlich.

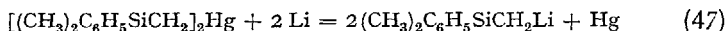
Um nun dennoch eine präparative Darstellung des für die Synthesen wichtigen $(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2Li$ zu ermöglichen, wurde versucht, von dem leicht zugänglichen $(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2MgCl$ nach Gl. (46)



zu der Hg-Verbindung zu kommen, von der aus durch Umsetzung mit Li die gewünschte Li-Verbindung gebildet werden sollte. Hg-Verbindungen mit dem Metallatom am Si-benachbarten C-Atom sind noch wenig beschrieben. Es sind (III) die Verbindungen $(CH_3)_3SiCH_2HgCl$ und $(CH_3)_3SiCH(CH_3)HgCl$ bekannt.

Bei der Umsetzung gemäß Gl. (46) in Äther läßt sich die stöchiometrische Menge $HgCl_2$ relativ leicht zur Reaktion bringen, wobei die maximale Ausbeute nach dreitägiger Reaktionszeit erreicht wird. Das $[(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2]_2Hg$ läßt sich bei $180-182^\circ C$, 1 mm Hg, als stark lichtbrechende Flüssigkeit abdestillieren; beim Abkühlen (bisweilen verzögert) kristallisiert es in weißen Blättchen, Smp. $32-34^\circ C$, Ausbeute 71%. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich und beständig gegen Wasser (53).

Von der Hg-Verbindung aus ist durch Umsetzung mit Li-Metall in einer Gleichgewichtsreaktion die Bildung der Li-Verbindung nach Gl. (47) zu erwarten.



Die Reaktion nach Gl. (47) setzt bald unter Hg-Abscheidung ein. Nach 40 Std sind 50 %, nach 110 Std 86 % umgesetzt. Es entsteht die orange-rote Lösung des $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{Li}$.

Vom $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{Li}$ aus bereitet die Synthese des $[(\text{CH}_3)_2\text{BrSiCH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, das für den Aufbau des Achtringes (I) erforderlich ist, keine Schwierigkeiten. Bei Vereinigung der ätherischen Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2\text{Li}$ mit $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ setzt die Reaktion sofort ein, wobei der quantitative Umsatz an dem Farbumschlag von rot nach farblos verfolgt werden kann. Anschließend läßt sich nach Entfernen des LiCl das $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ abdestillieren, das mit der stöchiometrischen Menge Br_2 zum $[(\text{CH}_3)_2\text{BrSiCH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ umzusetzen ist.

3. Der Ringschluß zum $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_4$

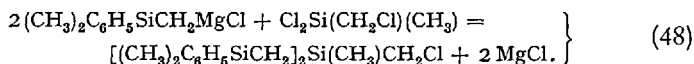
Die für den Aufbau des Achtringes (I) erforderlichen funktionellen Zwischenverbindungen sind nach Abschnitt 1 und 2 in übersichtlicher Synthese zugänglich. Für die Synthese von (I) kommt gemäß Formel (45) der Ringschluß vom $(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (c) aus oder nach Formel (44) die Kondensation von $[(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{ClCH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ in Betracht. Bei dieser, der Wurtzschen Alkansynthese entsprechenden Reaktion sind mehrere Nebenreaktionen vorauszusehen, so daß dieser Schritt zunächst der ungünstigste in der ganzen Synthese bleibt. Die Reaktion wurde in siedendem Toluol mit geschmolzenem Natrium durchgeführt. Trotz eines hohen Verteilungsgrades des Natriums in der Lösung gelang die Isolierung des Ringes nicht von Verbindung (c) aus. Es bildeten sich hier überwiegend hochpolymere Substanzen mit reduzierenden Eigenschaften. Es darf aber daraus noch nicht geschlossen werden, daß der Ring überhaupt nicht gebildet wurde, denn Verbindung (c) stand nur in beschränkter Menge zur Verfügung und ein späterer Zusatz des gesuchten Ringes zu dem gebildeten Reaktionsgemisch zeigte die Schwierigkeit der Isolierung.

Erfolgreich war der zweite Weg. Ein stöchiometrisches Gemisch von $(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ wurde zu fein verteiltem geschmolzenem Natrium in siedendem Toluol gegeben. Die Umsetzung setzte unter Abscheidung eines hellblauen Niederschlages sofort ein. Aus dem Reaktionsgemisch sublimierte Verbindung (I) bei 95–100° C (lange farblose Kristalle), Smp. 80,5–81° C (53).

Die Synthese von (I) war für einige Fragen von Bedeutung, die sich aus Untersuchungen der Pyrolyseprodukte des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und der Methylchlorosilane ergeben. Unter diesen Substanzen finden sich verschiedene ringförmig gebaute Silicium-methylen-Verbindungen mit vier Si-Atomen. So wird vom $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ das Si-hexamethyl-1,3,3,5,7,7-bicyclo-3,3,1-carbosilan beschrieben (Tabelle 12), und unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen wird das gut kristallisierende $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24}$ (Smp. 121 bis 122°C) gebildet, dem mit großer Wahrscheinlichkeit eine urotropin-ähnliche Strukturformel zukommt, in der die N-Atome durch SiCH_3 -Gruppen ersetzt sind. Aus dem CH_3SiCl_3 entsteht das kristalline $[\text{SiCl}_2-\text{CH}_2]_4$, für das als Strukturformel der Achtring (entsprechend Verbindung (I) mit je zwei Cl-Atomen an jedem Si-Atom) sehr wahrscheinlich ist, wie aus den chemischen Eigenschaften und einer Photochlorierung mit anschließendem alkalischem Abbau aus sterischen Erwägungen anzunehmen ist (52). Für das daraus durch Umsetzung mit CH_3MgCl erhaltene kristalline Methylierungsprodukt erschien Formel (I) unwahrscheinlich, nachdem nach einer röntgenographischen Untersuchung der Abstand zweier gegenüberliegender C-Atome im Ring unerwartet klein ist (54). Für die Aufklärung dieses Methylierungsproduktes war die übersichtliche Synthese des $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_4$ sehr nützlich, denn nun konnte schon durch gaschromatographischen Vergleich gezeigt werden, daß diese beiden Methylverbindungen tatsächlich verschieden sind.

4. Das $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$

Für die Synthese eines weiteren Ringsystems, des Si-hexamethyl-1,3,3,5,7,7-bicyclo-3,3,1-carbosilans (53), schien das $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ (e) ein wichtiges Zwischenglied zu sein, da von ihm aus über die Metallverbindung und deren Umsetzung mit $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{SiCl}$ das $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_3$ zugänglich sein sollte, das durch Umsetzung mit Br_2 das $[(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ bilden würde, von dem aus durch doppelten Ringschluß die bicyclische Verbindung entstehen könnte. Zum Aufbau dieser Zwischenverbindung wurde die Umsetzung nach Gl. (48) durchgeführt:



Nach Zusammengeben von Grignard-Verbindungen und Chlorsilan in Äther setzte die Reaktion so zögernd ein, daß erst nach 10 Std die erste Niederschlagsbildung sichtbar wurde und das Reaktionsgemisch erst nach $3\frac{1}{2}$ Tagen aufgearbeitet werden konnte. Das Umsetzungsprodukt bestand zu 47% aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$, das sich durch Hydrolyse der nicht umgesetzten Grignard-Verbindung gebildet hat, und zu etwa 20% aus dem angestrebten $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})$ (e). Daneben

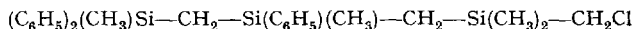
Diese Synthese hat im letzten Schritt Ähnlichkeit mit der von KNOTH und LINSYJ (81), die den Ringschluß von $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ aus durchführten, das sie vom $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ aus durch Spaltung mit BF_3 erhielten. H. GILMAN (71) hat das 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disila-cyclobutan aus dem $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mit Mg in Tetrahydrofuran synthetisiert. Auch MÜLLER u. Mitarb. (92) geben einen ähnlichen Syntheseweg an.

Dieser Vierring mit alternierenden Si- und C-Atomen ist auf Grund seiner Ringspannung reaktionsfähig. Er reagiert z. B. mit HBr und Br_2 , wobei die Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$ entstehen. Der entsprechende Sechsring (Si-hexamethyl-1,3,5-trisila-cyclohexan) zeigt diese Reaktion nicht. Die Synthese des Vierrings war bei der Aufklärung der Struktur des $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ aus der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ von Bedeutung.

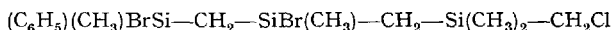
6. Metallorganische Synthese Si-funktioneller Cyclocarbosilane

Die schrittweise metallorganische Synthese Si-funktioneller Silicium-methylene ermöglichte den Aufbau von Si-octamethyl-1,3,5,7-tetrasilacyclooctan. Für weitere Synthesen in dieser Verbindungsklasse (angeregt durch Strukturfragen bei den Pyrolyseprodukten, Abschnitt III, 2,4) ist erforderlich, daß entsprechende ringförmige Si-methylene mit funktionellen Gruppen an ausgewählten Si-Atomen aufgebaut werden können. Bei der Synthese des Si-methylierten Achtrings (53) $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2]_4$ und des methylierten Vierrings (45) war entscheidend, daß die in den Zwischenverbindungen als „Schutzgruppe“ eingebaute $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe im entsprechenden Stadium der Synthese mit Brom in die reaktionsfähige SiBr -Gruppe zu überführen ist und daß vom $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2]_2\text{Hg}$ aus das reaktionsfähige $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2\text{Li}$ darzustellen ist.

Um zum Trisila-cyclohexan mit zwei Si-funktionellen Gruppen zu gelangen, erschien es zweckmäßig, zunächst lineare Trisilmethylene mit drei funktionellen Gruppen darzustellen (55). Es wurde die Synthese des



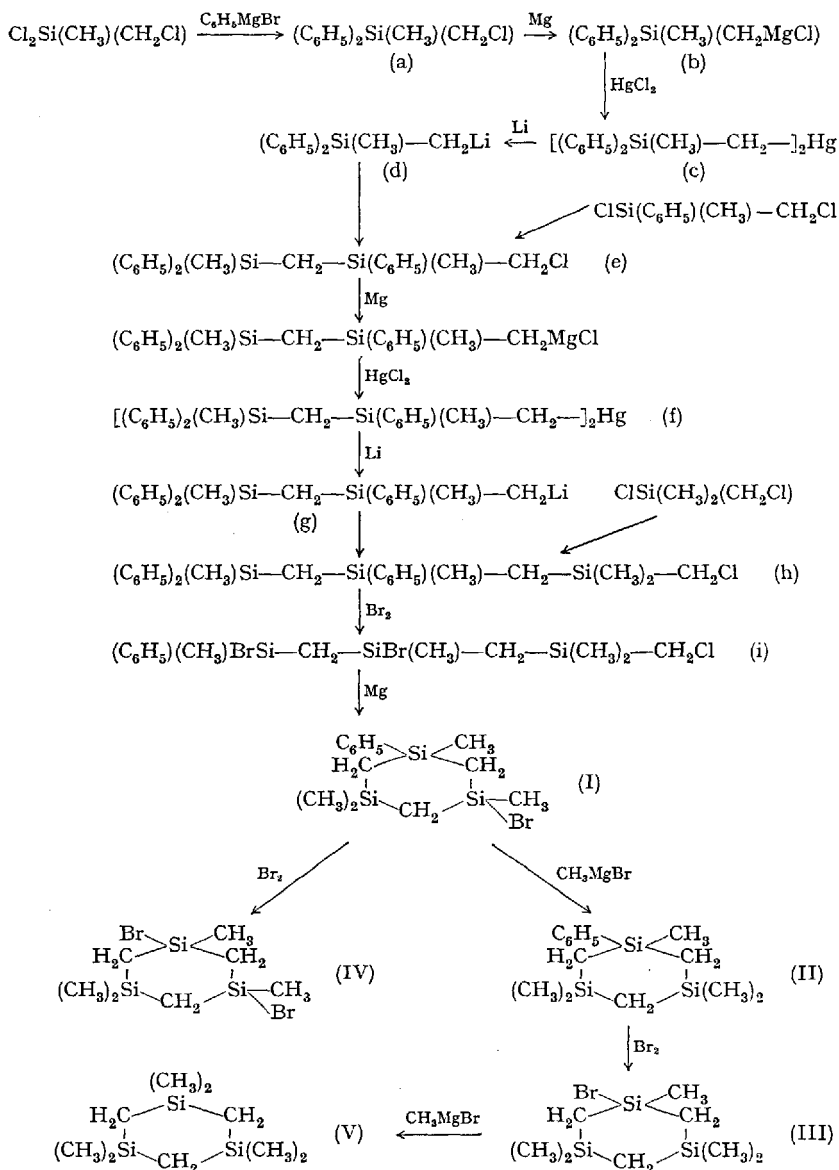
angestrebt, in dem ohne Änderung des Gerüsts die $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen mit Br_2 in SiBr -Gruppen überführt werden können. Da die Spaltung der $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen mit Br_2 um so schwerer erfolgt, je negativer die übrigen Substituenten an diesem Si-Atom sind (36), war damit zu rechnen, daß bei vorsichtiger Bromierung nur eine der beiden Phenylgruppen am gleichen Si-Atom abgespalten wird. Von dem so zugänglichen



aus ist mit Mg in Äther der Ringschluß möglich, wobei die Voraussetzungen sowohl zur Bildung des Sechsrings als auch des Vierrings

(1,3-disila-cyclobutan) mit einer Seitenkette gegeben ist. Da der Sechsring wesentlich spannungsfreier ist, wird nur seine Bildung beobachtet.

Die Synthese wurde auf folgendem Wege durchgeführt (55):



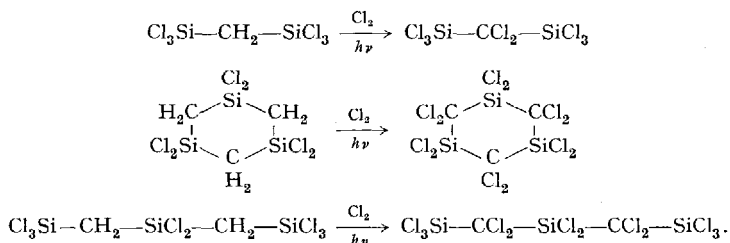
Entscheidend für die Synthese des Ringes war die Gewinnung der kristallinen Hg-Verbindung (c), da sich die Mg-Verbindung (b) zu

langsam umsetzt [Erfahrungen beim $(C_6H_5)(CH_3)_2Si-CH_2MgCl$ (53)] und die Li-Verbindung (d) erst über (c) zugänglich wird. Da (c) gut kristallisiert und somit rein darzustellen ist, lassen sich an dieser Stelle alle aus den vorausgehenden Syntheseschritten herkommenden Verunreinigungen entfernen. Ebenso ist es zweckmäßig, Verbindung (e) zu isolieren [Sdp. $185^\circ C$; 1 mm Hg], da die Reinigung der weiteren Verbindungen mit linearem Bau zunehmend schwieriger wird und anwesende Nebenprodukte die Synthese ungünstig beeinflussen. Hg-Verbindung (f) wurde als stark lichtbrechende, sirupöse Substanz erhalten.

Die bei Zimmertemperatur flüssigen Cyclocarbosilane (I), (II), (IV) lassen sich durch Destillation abtrennen; (IV) kristallisiert um $-20^\circ C$ zu langen durchsichtigen Nadeln. (II) wurde durch Umsetzung mit Br_2 in (III) überführt, das, ohne vom Lösungsmittel abgetrennt zu werden, mit CH_3MgBr zum vollmethylierten Ring V umgesetzt wurde. V wurde in diesem Zusammenhang hergestellt, um über diese, aus der Pyrolyse des $Si(CH_3)_4$ strukturell gut bekannten Verbindung, die Strukturformeln der funktionellen Cyclocarbosilane zusätzlich zu sichern.

V. Metallorganische Umsetzungen an C-chlorierten Silicium-methylenen

Untersuchungen an Cyclocarbosilanen sowie Fragen zur Gruppenbestimmung führten zur Photochlorierung der Brücken-C-Atome in Silicium-methylenen, (42), (56), (91), z. B.



Bei vorsichtiger Reaktionsführung (Photochlorierung in CCl_4) erfolgt keine Sprengung des Si-C-Si-Gerüsts.

Die C-chlorierten Verbindungen sind weniger beständig als die entsprechenden C-H-haltigen Substanzen, wie man durch Vergleich der Verbindungen $[SiCl_2-CH_2]_3$ und $[SiCl_2-CCl_2]_3$ und besonders bei der Gegenüberstellung von $(H_3Si)_2CH_2$ und $(H_3Si)_2CCl_2$ (57) erkennt. Die C-chlorierten Verbindungen neigen beim Erwärmen zum Zerfall, und in konzentrierten alkalischen Lösungen wird die C-Cl-Gruppe unter Bildung von Chlorionen gespalten, was bei der $SiCHCl_2$ -Gruppe unter vergleichbaren Bedingungen nicht eintritt (41).

Bei Untersuchungen zur Synthese höherer Cyclocarbosilane wurde nach Erfahrungen bei Umsetzungen der SiCl -Gruppe mit CH_3MgCl zunächst versucht, die Methylierung der SiCl -Gruppen unter Erhaltung der CCl_2 -Brücken zu erreichen. Schon die ersten Versuche ließen erkennen, daß sowohl bei der Umsetzung mit CH_3MgCl als auch mit LiCH_3 bevorzugt halogenfreie Siliciumverbindungen entstehen und daß z.B. bei der Umsetzung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ das $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CCl}_2$ gar nicht zu fassen ist. In Tabelle 24 sind die isolierten Reaktionsprodukte aus der Um-

Tabelle 24. Umsetzung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit CH_3MgCl und LiCH_3

Reaktionsprodukte	Mit CH_3MgCl	Mit LiCH_3
	(%-Anteil am Umsetzungsprodukt)	
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,5	5
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,1	23
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	84,6	3
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,3	25
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	2,2	28

setzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit CH_3MgCl und LiCH_3 zusammengestellt, wobei der jeweilige Anteil am Reaktionsprodukt (%) mit angegeben ist (58).

Diese Verbindungen entstehen unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen. Erfahrungsgemäß läßt sich SiCl_4 mit Grignard-Verbindungen nur relativ schwer vollständig umsetzen. Lohnende Ausbeuten an $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ kann man erhalten, wenn das SiCl_4 in die doppelte Menge CH_3MgCl eingetropft wird (8 Mol CH_3MgCl auf ein Mol SiCl_4), und anschließend nach Abdestillieren des Äthers der feste Rückstand vor der Hydrolyse der Mg-Verbindung etwa 10 Std auf dem Wasserbad erwärmt wird. Bei Anwendung dieser Verfahrensweise auf die Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit CH_3MgCl wurden nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches die in Tabelle 24 angegebenen Verbindungen erhalten. Die gleichen Reaktionsprodukte werden auch ohne vorausgehende Hydrolyse des Reaktionsgemisches in etwa der gleichen Ausbeute isoliert, und sie bilden sich unter weit mildereren Bedingungen, wie aus der Zusammenstellung in Tabelle 25 zu erkennen ist. Demnach ist die Bildung der $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}$ -Gruppe in einigen Reaktionsprodukten nicht nur auf eine

Tabelle 25. *Reaktionsbedingungen der Bildung von $[(CH_3)_3Si]_2C=CH_2$ usw. aus $(Cl_3Si)_2CCl_2$ und CH_3MgCl*

Nr.	$(Cl_3Si)_2CCl_2$: CH_3MgCl in Mol	Reaktionszeit in Stunden 34,5° C mit Lösungsmittel	Reaktionszeit in Stunden 150–180° C ohne Lösungsmittel	Ausbeute Reaktions- produkte in %	Bemerkungen
1	1:12	48	2	80	nach Hydrolyse
2	1:12	10	9	80	nach Hydrolyse
3	1:12	60	—	80	nach Hydrolyse
4	1:10	140	—	80	ohne Hydrolyse
5	1:12	110	—	80	ohne Hydrolyse
6	1:10	10	—	70	ohne Hydrolyse
7	1: 4	48	—	6	ohne Hydrolyse
8	1: 6	48	—	6	ohne Hydrolyse
9	1:12	10	—	70	ohne Hydrolyse
10	1:10	170	20	87	nach Hydrolyse

Austauschreaktion zurückzuführen, z. B. $[(CH_3)_3Si]_2CCl_2 + CH_3MgCl \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2CCl \cdot MgCl + CH_3Cl$.

Entsprechendes gilt für die Umsetzung mit $LiCH_3$ (Tabelle 26).

Tabelle 26. *Reaktionsbedingungen der Umsetzung von $(Cl_3Si)_2CCl_2$ mit $LiCH_3$*

Nr.	$(Cl_3Si)_2CCl_2$: $LiCH_3$ in Mol	Reaktionszeit mit Lösungsmittel, 34,5° C, in Stunden	Reaktionszeit ohne Lösungsmittel, 150° C, in Stunden	Ausbeute Reaktions- produkte in %	Bemerkungen
1	1:7	40	12	70	nach Hydrolyse
2	1:7	48	—	65	ohne Hydrolyse
3	1:9	120	—	70	ohne Hydrolyse
4	1:9	72	—	75	ohne Hydrolyse

Nach Tabelle 24 entstehen aus $(Cl_3Si)_2CCl_2$ mit CH_3MgCl und $LiCH_3$ die gleichen Verbindungen, nur sind die jeweiligen Anteile an dem gesamten Reaktionsprodukt in beiden Fällen sehr verschieden. Während bei der Umsetzung mit CH_3MgCl als Hauptprodukt $[(CH_3)_3Si]_2C=CH_2$ entsteht, bilden sich mit $LiCH_3$ bevorzugt $[(CH_3)_3Si]_2CH \cdot CH_3$, $[(CH_3)_3Si]_2C(CH_3)_2$ und $[(CH_3)_3Si]_2CHCl$ neben geringen Mengen $[(CH_3)_3Si]_2CH_2$ und $[(CH_3)_3Si]_2C=CH_2$. Mit $n-C_3H_7MgCl$ entsteht aus $(Cl_3Si)_2CCl_2$ zu etwa 88 % das $[(C_3H_7)_3Si]_2CH_2$.

Die Frage nach dem *Reaktionsschema* erfordert eine Zusammenfassung folgender experimenteller Unterlagen:

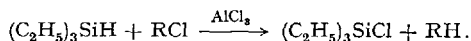
1. Beim Vergleich der Ausgangsverbindung $(Cl_3Si)_2CCl_2$ mit den Reaktionsprodukten ist zu erkennen, daß bei der Umsetzung die CCl -Gruppe teilweise in die CH -Gruppe überführt wird. Die Bildung dieser $[(CH_3)_3Si]_2CH$ -Gruppe [ebenso des $[(CH_3)_3Si]_2C=CH_2$ und aller anderer isolierter Verbindungen] ist nicht über die Hydrolyse der metallorganischen Verbindungen erfolgt, denn die gleichen Substanzen lassen sich in

gleichen Anteilen auch ohne Hydrolyse aus den Reaktionsgemischen bei Unterdruck herausdestillieren.

2. Die Reaktionen des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ sind durch die Stellung der CCl_2 -Gruppe zwischen den beiden Si-Atomen bedingt. Die Umsetzung des $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiCHCl}_2$ mit CH_3MgCl führt unter den in Tabelle 25 angegebenen Bedingungen erwartungsgemäß zum $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHCl}_2$, ohne daß Nebenprodukte entstehen, die auf Änderungen an der CCl -Gruppe zurückgehen.

3. Aus $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ und CH_3MgCl bzw. LiCH_3 entstehen unter den Reaktionsbedingungen geringe Mengen SiH-haltiger Verbindungen (nachgewiesen durch die SiH-Bande im IR-Spektrum), und es bilden sich daneben CH_4 und C_2H_4 .

4. CCl - und SiH-Gruppen vermögen sich in Alkylsilanen so umzugruppieren (119), daß CH- und SiCl-Gruppen entstehen, z. B.



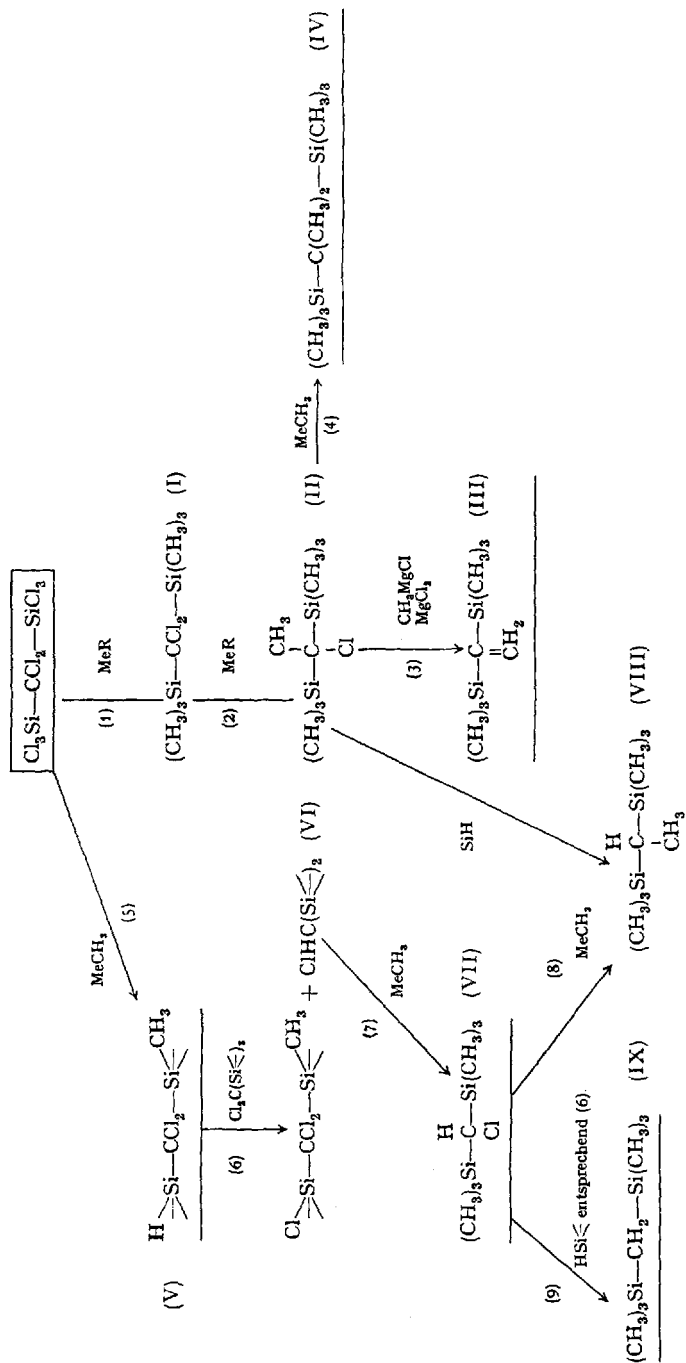
Bei der gesteigerten Beweglichkeit der CCl -Gruppe im $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ sollten solche Vorgänge noch leichter erfolgen, wodurch die große Empfindlichkeit des $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ verständlich wird.

Nach diesen Beobachtungen läßt sich die Bildung der Reaktionsprodukte der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit Mg- bzw. Li-organischen Verbindungen in folgender Weise erklären (Reaktionsschema Abb. 27). Bei der Einwirkung von CH_3MgCl bzw. LiCH_3 auf $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ wird zunächst nach Reaktion (1) schrittweise die Methylierung der SiCl-Gruppen erfolgen. Das zu erwartende Reaktionsprodukt (I) konnte in keinem Fall isoliert werden, weil die CCl -Gruppe schon während der Methylierung der SiCl-Gruppen oder nach der Bildung von (I) mit der metallorganischen Verbindung in Reaktion (2) zu (II) und MgCl_2 weiterreagiert. Aus Verbindung (II) bildet sich unter den Bedingungen der Umsetzung mit CH_3MgCl durch Abspaltung von HCl das Hauptprodukt (III). Das gebildete HCl reagiert mit CH_3MgCl zu CH_4 . In einer Nebenreaktion (4) kann (II) mit CH_3MgCl zu (IV) und MgCl_2 weiterreagieren.

Die Bildung der Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHCH}_3$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHCl}$ ist schwieriger zu deuten. Sie ist auf zwei verschiedenen Wegen denkbar:

Die Verbindungen mit der CH-Gruppe zwischen den beiden Si-Atomen (VII, VIII, IX) können durch direkte Reaktion der CCl_2 -Gruppe im $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit der metallorganischen Verbindung entstanden sein, wenn man bedenkt, daß sich Polyhalogenverbindungen des Kohlenstoffs mit metallorganischen Verbindungen in komplizierter Reaktion in Kohlenwasserstoffe überführen lassen (z. B. CCl_4 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ zu CH_4 und C_2H_4) (7).

Bei der Umsetzung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit der metallorganischen Verbindung erfolgt neben der Methylierung der SiCl-Gruppe nach Reaktion (1)

Abb. 27. Reaktionsschema der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit CH_3MgCl

aber auch eine Überführung in die SiH-Gruppe, womit wahrscheinlich die beobachtete Äthylenbildung verbunden ist [Reaktion (5)]. Die SiH-Gruppen vermögen sich mit den CCl-Gruppen auszutauschen nach $\geq\text{SiH} + \geq\text{CCl} = \geq\text{SiCl} + \geq\text{CH}$, wobei nach Reaktion (6) Verbindungen des Typs (VI) entstehen würden, die mit CH_3MgCl weiterreagieren zu (VII). Entsprechend lassen sich die Verbindungen VIII und IX erklären. Für eine vollbefriedigende Deutung erscheint aber der augenblickliche Umfang des experimentellen Materials noch nicht ausreichend.

Es ist auffallend, daß bei der Umsetzung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit CH_3MgCl und LiCH_3 die gleichen Verbindungen in ganz verschiedenen Mengenverhältnissen entstehen. Während sich mit CH_3MgCl zu 75 % $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{CH}_2$ bildet, führt die Reaktion mit LiCH_3 bevorzugt zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHCH}_3$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CHCl}$. Diese Unterschiede können wohl auf das verschiedene Verhalten der Zwischenverbindung (II) zurückgeführt werden, die mit den Mg-Salzen bevorzugt HCl abzuspalten scheint, während dies mit den Li-Salzen wohl weit schwerer erfolgt, so daß in diesem Fall die Nebenreaktionen der Grignard-Umsetzung in den Vordergrund treten. Mit $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{MgCl}$ wird bevorzugt $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}]_2\text{CH}_2$ gebildet.

Im Reaktionsschema Abb. 28 sind die isolierten und nachgewiesenen Verbindungen unterstrichen.

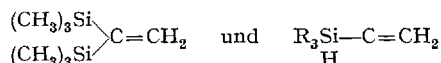
Die am $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ beobachteten Reaktionen mit CH_3MgCl lassen sich im Prinzip auf das $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_3$ und $(\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2)_3$ übertragen, obwohl der Ablauf hier erwartungsgemäß komplizierter ist. Die Umsetzung von CH_3MgBr mit $[\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2]_2\text{SiCl}_2$ führt unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zu neun chlorfreien Verbindungen, als Hauptprodukt $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Umsetzungsprodukte mit einer Äthylen-Gruppierung wurden nicht beobachtet. Aus der cyclischen Verbindung $(\text{SiCl}_2-\text{CCl}_2)_3$ entstehen mit CH_3MgX ebenfalls acht bis neun Verbindungen, darunter $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_3$. Als Hauptprodukt wird eine Verbindung $\text{Si}_3\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ gebildet, deren Struktur, die sicher die Äthylen-Gruppierung enthält, noch nicht ganz gesichert ist (59).

Der Einfluß der nachbarständigen Si-Atome auf die Substituenten am Brücken-C-Atom kommt bei Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen auch dann zum Ausdruck, wenn dieses C-Atom nicht chloriert ist, wie Umsetzungen von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ mit CH_3MgCl und LiCH_3 erkennen lassen. Bei der Methylierung des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ mit CH_3MgCl (100 % Überschuß) entstehen neben dem zu erwartenden $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}-\text{CH}_3$ etwa 18% des isomeren $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Die Bildung des 1,2-Isomeren scheint sich direkt mit der Methylierung der SiCl -Gruppen zu vollziehen; denn im Reaktionsgemisch ist nach Eintropfen des Chlorisilans in der Grignard-Lösung über 72 Std (100 bis

120° C) keine Veränderungen im Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte zu beobachten. Ebenso läßt sich nach Erwärmen des reinen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}-\text{CH}_3$ mit den Reaktionskomponenten (gleiche Bedingungen) keine Bildung des 1,2-Isomeren nachweisen (60).

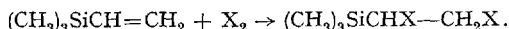
Bei der Reaktion von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$ mit LiCH_3 (30 % Überschuß) entsteht neben dem $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CH}-\text{CH}_3$ ebenfalls die isomere 1,2-Verbindung und außerdem bilden sich in diesem Fall vier weitere, noch nicht aufgeklärte Verbindungen, wobei 1,1- und 1,2-Bis-trimethylsilyl-äthan etwa 40 % des gesamten Umsetzungsproduktes ausmachen. Demnach ist also bei der Methylierung der SiCl -Gruppen in Silicium-methylenen auch dann mit Änderungen am $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ -Gerüst zu rechnen, wenn das Brücken-C-Atom der Ausgangsverbindung nicht chloriert ist.

Dieser Einfluß der nachbarständigen Si-Atome auf das Brücken-C-Atom ist auch in anderen Fällen zu beobachten. So unterscheiden sich

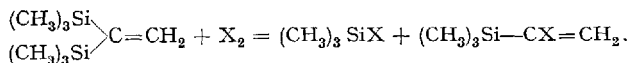


sehr deutlich in ihrer Reaktion mit Halogenwasserstoff (61).

Verbindungen wie $\text{R}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ oder $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ sind in ihrem Verhalten gegen Halogene nach Untersuchungen von SOMMER (113) und Mitarbeitern durch Additionsreaktionen an der Doppelbindung charakterisiert.



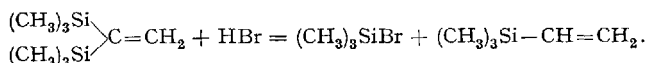
Die Umsetzung des $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{CH}_2$ mit Cl_2 bei -20°C und mit Br_2 bei -60°C führt zur Aufspaltung der Molekel unter Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}=\text{CH}_2$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}=\text{CH}_2$ nach



Diese Aufspaltung mit Halogen erfolgt so leicht, daß demgegenüber die Halogenaddition völlig zurücktritt (61).

Ganz entsprechend ist das Verhalten gegenüber Halogenwasserstoff. Nach Untersuchungen von SOMMER (113) und PETROW (99) addieren Verbindungen wie $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ Bromwasserstoff an der Doppelbindung, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{HBr}} (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$.

Bei der Einwirkung von HBr auf $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{CH}_2$ um -70°C beobachtet man keine Addition, sondern eine Spaltung der $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung nach:



Die Umsetzung mit HJ erfolgt erheblich langsamer, aber auch hier tritt unter diesen Reaktionsverhältnissen keine Anlagerung an die Doppelbindung ein, sondern die Spaltung (61).

Diese bisher vorliegenden, noch keineswegs vollständigen Untersuchungsergebnisse lassen bereits die erhöhte Reaktionsfähigkeit der am Brücken-C-Atom substituierten Silicium-methylene erkennen.

VI. Bildung und Eigenschaften von Silylphosphinen

1. Umsetzung von SiH_4 mit PH_3

Wie aus den in Abschnitt III geschilderten Untersuchungen hervorgeht, vermögen Siliciumwasserstoffverbindungen [SiH_4 , Siloxen, $(\text{SiH}_2)_x$] mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Bildung verschiedenartiger siliciumorganischer Verbindungen zu reagieren. Voraussetzung für diese Reaktion ist der Zerfall der Siliciumwasserstoffverbindung, der primär zu Siliciumwasserstoffradikalen und H-Atomen führt. Diese Primärprodukte leiten die genannten Reaktionen ein. Siliciumwasserstoffradikale und H-Atome sind so reaktionsfähig, daß man von ihnen

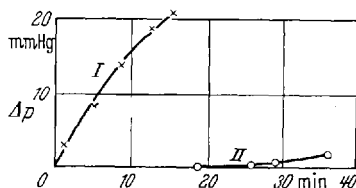


Abb. 28. Umsetzung SiH_4 mit PH_3 , $T=440^\circ\text{C}$. I. SiH_4 ; $P_{\text{Anfang}}=132\text{ mm Hg}$, $P_{\text{Ende}}=153\text{ mm Hg}$; II. $\text{SiH}_4 + \text{PH}_3$; $P_{\text{RH}_2}=149\text{ mm Hg}$; $\Sigma p_{(15\text{ Min})}=302\text{ mm Hg}$; $\Sigma p_{(30\text{ Min})}=304\text{ mm Hg}$

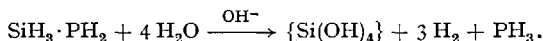
Umsetzungen mit anderen Wasserstoffverbindungen erwarten kann. So bildet SiH_4 oberhalb seiner Zersetzungstemperatur mit PH_3 das $\text{SiH}_3\cdot\text{PH}_2$ (30). Während SiH_4 bereits um 400°C unter Druckzunahme letztlich in Silicium und Wasserstoff zerfällt, ist PH_3 thermisch stabiler. Sein Zerfall wird erst oberhalb 550°C deutlich meßbar. Daß Mischungen aus SiH_4 und PH_3 bei der Zerfallstemperatur des SiH_4 Veränderungen erfahren, erkennt man aus den in Abb. 28 wiedergegebenen Versuchsergebnissen. Es ist die relative Druckzunahme gegen die Zeit in Minuten aufgetragen. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes beträgt 440°C . Läßt man in dieses evakuierte Gefäß SiH_4 einströmen bis zu einem Druck von 132 mm Hg , so beobachtet man in den nächsten 15 min die in Kurve I wiedergegebene Druckzunahme von 21 mm Hg. Der SiH_4 -Zerfall ist also im Gang, aber es ist nach diesen 15 min nur ein kleiner Prozentsatz des anfangs vorhandenen SiH_4 zerfallen. Läßt man nun PH_3 in das Reaktionsgefäß zuströmen bis zu einem Gesamtdruck von 302 mm Hg , so bemerkt man in den darauffolgenden 15 min insgesamt nur eine Druckzunahme von 2 mm Hg. Es geht daraus hervor, daß durch die PH_3 -Zugabe eine Veränderung im SiH_4 -Zerfall eingetreten ist, die durch eine chemische Reaktion zwischen den beiden Partnern bedingt wird. Nach Entfernen der Ausgangsstoffe SiH_4 und PH_3 bleibt

ein gasförmiges, aber schwererflüchtiges Reaktionsprodukt zurück. Daraus wurde das $\text{SiH}_3 \cdot \text{PH}_2$ isoliert (Sdp. $12,7^\circ \text{C}$), und es konnte das $\text{SiH}_2(\text{PH}_2)_2$ nachgewiesen werden (63). Daneben entsteht das blauschwarze Si_2P . Es ist eine röntgenamorphe Substanz (64). Um 600°C zerfällt es in Si und SiP, wie aus den Röntgendiagrammen und den IR-Aufnahmen zu erkennen ist. Das aus dem Si_2P entstehende SiP ist mit dem von BILTZ (6) aus den Elementen dargestellten SiP identisch. Das Si_2P entsteht aus SiH_4 und PH_3 bei 450°C , wenn man von Gasmischungen $\text{SiH}_4 : \text{PH}_3 = 1:1$ oder $1:2$ ausgeht.

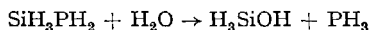
Die Verbindungen SiH_3PJ_2 , $(\text{SiH}_3)_2\text{PJ}$ und $(\text{SiH}_3)_3\text{P}$ wurden etwa zur gleichen Zeit von AYLETT, EMELÉUS u. MADDOCK (3) durch Umsetzung von SiH_3J mit Phosphor gewonnen. In letzter Zeit konnte SiH_3PH_2 auch bei elektrischer Entladung von Gemischen aus SiH_4 und PH_3 nachgewiesen werden (15).

2. Solvolyse des $\text{SiH}_3 \cdot \text{PH}_2$

Bei der Einwirkung von HBr auf $\text{SiH}_3 \cdot \text{PH}_2$ erfolgt eine Spaltung in H_3SiBr und PH_3 (70). Die alkalische Hydrolyse des $\text{SiH}_3 \cdot \text{PH}_2$ vollzieht sich nach

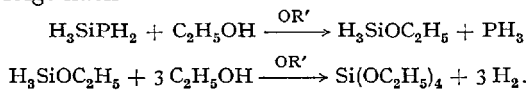


Bei der sauren Hydrolyse des SiH_3PH_2 entstehen Wasserstoff, SiH_4 , PH_3 und weiße feste Siliciumoxihydride. Die schnell verlaufende Hydrolyse setzt an der Si—P-Bindung des Silylphosphins ein, die primär nach

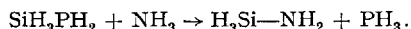


gespalten wird. Das gebildete SiH_3OH vermag unter den gegebenen Versuchsbedingungen unter Bildung von H_2 , Siliciumoxihydriden und SiH_4 zu disproportionieren.

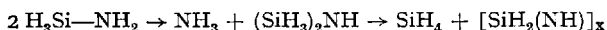
Wasserfreies Äthanol mit NaOC_2H_5 zersetzt bereits bei -80°C SiH_3PH_2 , wobei H_2 und PH_3 gebildet werden ($\text{PH}_3 : \text{H}_2$ wie $1:3$). Die Alkoholyse erfolgt nach



Auch gegen flüssiges Ammoniak ist SiH_3PH_2 nicht beständig. Die Zersetzung erfolgt unter Bildung von PH_3 , SiH_4 und fester weißer Siliciumstickstoffverbindungen (70). Die Ammonolyse beginnt mit der Spaltung der Si—P-Bindung nach



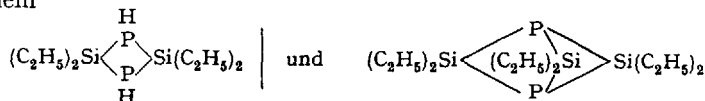
Das $\text{SiH}_3\text{—NH}_2$ reagiert weiter nach:



und es entstehen die bei der Ammonolyse beobachteten Produkte.

3. Derivate des Silylphosphins und ihre Bildung aus polaren Verbindungen

Die Bildung der Si—P-Bindung ist in manchen Fällen experimentell einfacher und übersichtlicher als bei der pyrolytischen Umsetzung zu erreichen, wenn man Reaktionen polarer Verbindungen beider Elemente heranzieht, deren Ablauf durch eine Salzbildung begünstigt wird. So wurde das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ von KUCHEN (84) dargestellt, indem er das $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Natrium zum $\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PNa}$ spaltete und dieses mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ umsetzte. Bei Umsetzungen eines Gemisches von LiPH_2 , Li_2PH und Li_3P mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurden die Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{PH}_2$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{PH}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$ erhalten (97). Für die Umsetzungsprodukte aus Li_2PH und Li_3P mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ werden die Strukturformeln



angegeben (86).

Um substituierte Abkömmlinge des Silylphosphins zu erhalten, wurde Dialkyl-phosphin-lithium mit Methylchlorsilanen und SiCl_4 umgesetzt. Das $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ besitzt den Vorzug, leicht rein darstellbar (77) und ätherlöslich zu sein. In Tabelle 27 sind so erhaltene Reaktionsprodukte zusammengestellt (65), (66).

Tabelle 27. *Silylphosphine aus der Umsetzung von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ mit Siliciumchloriden*

Silicium-chlorid	Umsetzungsprodukt	Siedepunkt	
		°C	mm Hg
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	71— 72	20
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{ClSi}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	53— 54	5
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	60— 65	1
SiCl_4	$\text{ClSi}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	138— 142	>1
	$\text{Si}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$	~160	1
	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	~ 50	25
	$\text{Cl}_2\text{Si}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$	~ 47	5
	$\text{ClSi}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_3$	120	>1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	60— 61	>1

Alle isolierten Substanzen sind bei Zimmertemperatur flüssig und extrem empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Die Darstellung gelingt durch Zutropfen der Silicium-Verbindung zu einer Lösung von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Diäthyläther, bzw. durch langsames Zugeben des festen $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ zu ätherischen Lösung von SiCl_4 bei Zimmertemperatur. Bei anschließendem Sieden unter Rückfluß (1 bis 1,5 Std) scheidet sich das

LiCl ab. Das Dialkylphosphin-lithium reagiert vollständig, aber die Umsetzung ist mit Nebenreaktionen verbunden, wie sich aus der Reaktion von SiCl_4 mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Verhältnis 1:4) in Diäthyläther ergibt (67). Neben den Silylphosphinen entstehen erhebliche Mengen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Bei der vorsichtigen Destillation der Umsetzungsprodukte (Unterdruck) waren stets P-haltige Rückstände mit erhöhtem Si-Gehalt (Si-Si-Gruppen) zu beobachten. Ähnliche Erscheinungen, wenn auch nicht so ausgesprochen, treten bei der Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Diäthyläther auf. Diese Verbindung läßt sich am günstigsten herstellen, wenn man das gekühlte $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (flüssiges N_2) mit der entsprechenden Menge $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ überschichtet und das Gemisch langsam auf -78°C erwärmt, wobei durch entsprechendes Kühlen für einen langsamen Reaktionsablauf zu sorgen ist. Nach beendeter Umsetzung ist das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vom gebildeten LiCl bei möglichst niedrigem Druck abzudestillieren. Entsprechende Beobachtungen sind bei Versuchen zur Bildung von SiH_3-PH_2 aus LiPH_2 und SiH_3J zu machen. LiPH_2 setzt sich mit H_3SiJ oder SiH_2J_2 in Diäthyläther bevorzugt zu sublimierbaren Produkten um. Bei niedriger Temperatur wurde aus KPH_2 und SiH_3Br von AMBERGER und BOETERS (1) das $(\text{SiH}_3)_3\text{P}$ erhalten. Auch das rein darzustellende ätherlösliche $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet mit SiH_3J oder SiH_2J_2 nicht das erwartete Silylphosphin. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus SiH_3J und $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (ohne Überschreiten der Zimmertemperatur) wurde eine weiße, sublimierbare, luft- und feuchtigkeitsempfindliche jodhaltige Substanz (Si:P=1:4) erhalten, während sich bei der Aufarbeitung des gleichen Umsetzungsproduktes durch Destillation bei Normaldruck (Erwärmen bis auf 100°C) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ und ein unlöslicher, nicht sublimierbarer Si-reicher Rückstand (P:Si=1:4) bildet. Die Umsetzung mit SiH_2J_2 verläuft ähnlich. Um Material für die Beurteilung dieser Reaktionen zu erhalten, wurden für weitere Umsetzungen Si-Verbindungen mit geringerer Anzahl von SiH-Gruppen und verschiedenen Halogenatomen (Cl, J) herangezogen. Es wurde $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ umgesetzt. Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiHCl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ bilden sich die Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Ihre Strukturformeln wurden durch quantitativen Abbau mit HBr bewiesen. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches entstehen $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Si-reichere Verbindungen. Das $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ das $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Sdp. $60-61^\circ\text{C}$ Ölpumpenvakuum. Die Umsetzung des Siliciumhalogenids mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist nicht unabhängig vom Halogen, denn während sich mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet, entsteht bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$ ein weißes, sublimierbares, jodhaltiges

Produkt, das die Elemente Si und P im Verhältnis 1:1 enthält. Es ist auffallend, daß beim Erwärmen der SiH-haltigen Umsetzungsprodukte stets $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht und sich gleichzeitig Si-reichere Rückstände mit Si—Si-Gruppen bilden. Das H-Atom der PH-Gruppe des $\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ stammt aus der SiH-Gruppe der Ausgangsverbindung. Derartige Umlagerungen erfolgen aber nicht zwischen SiH-haltigen Alkylsilanen und vollsubstituierten Silylphosphinen, denn Gemische aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si—P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zeigen auch nach längerem Erwärmen keine Ausbildung von PH-Banden im IR-Spektrum, aus denen die Bildung des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ zu erkennen wäre (68).

4. Bildung von Silylphosphonium-salzen

Silylphosphin und seine Derivate werden mit Halogenwasserstoffen relativ leicht an der Si—P-Bindung gespalten (62). Ganz entsprechend reagiert $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{P}$ mit CH_3J nach Untersuchungen von NÖTH und SCHRÄGLE (95). Die Frage nach der Existenz von Silylphosphoniumsalzen führte zu Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_3\text{Si—P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und HJ (69).

Beim Zusammengeben von $(\text{CH}_3)_3\text{Si—P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit der äquivalenten Menge $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in Äther bei Eiskühlung scheiden sich nach etwa 1 Std weiße Nadelchen ab. Noch günstiger verläuft die Reaktion in Abwesenheit des Lösungsmittels. Dabei wurden die Komponenten zunächst auf -80°C gekühlt und das Gemisch anschließend auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach 1 bis 2 Std scheiden sich weiße Kriställchen ab. Diese wurden als $[(\text{CH}_3)_3\text{Si—P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{J}$ identifiziert, Schmp. $122-123^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung). An der Luft werden die Kristalle langsam feucht und gehen in eine Flüssigkeit über. Nach der Analyse enthalten sie Si, P, J im Verhältnis 1:1,05:1,02. Ihre Lösung in Formamid leitet den Strom. Auch das darin ermittelte Molgewicht von 156 (berechnet 318,3) spricht für weitgehende Dissoziation. Mit einem Überschuß an $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ wird $(\text{CH}_3)_3\text{Si—P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Lösungsmittel Äther oder Pentan) an der Si—P-Bindung gespalten. Es ist dann das bekannte $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]\text{J}$, Schmp. 270°C , zu isolieren (identifiziert durch Analyse und Umsetzung mit HgJ_2 zu $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}]\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$, (Schmp. 117°C) und nach anschließender Hydrolyse des Filtrats das $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}$ gaschromatographisch nachzuweisen. Von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ wird $(\text{CH}_3)_3\text{Si—P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ unter gleichen Bedingungen gespalten. Nach wiederholten Umsetzungen mit HJ ließ sich auch die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Si—P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HJ}$ isolieren. Das farblose Salz ist nur bei tiefen Temperaturen (-78°C) beständig.

Die wenigen bisher verfügbaren Unterlagen lassen bereits deutlich erkennen, daß beim Übergang von den Phosphinen zu den Silylphosphinen die Neigung zur Salzbildung erheblich absinkt.

VII. Schlußbemerkung

Im Mittelpunkt der zusammengefaßten Ergebnisse stehen die pyrochemischen Reaktionen der Silane, die zum $\text{SiH}_3\cdot\text{PH}_2$ und den Silicium-methylenen führten. Die Untersuchung dieser Stoffe förderte die Erweiterung der analytischen Grundlagen und veranlaßte die Untersuchungen zur metallorganischen Synthese. Weder die Untersuchungen über die pyrochemischen Reaktionen (Silicium-methylene, Silylphosphine), noch die über die metallorganischen Synthesen können als abgeschlossen gelten. Unter den Pyrolyseprodukten des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und der Methylchlorosilane sind die höher- und hochmolekularen Verbindungen noch kaum untersucht, und es gibt noch keine Erklärung für die auffallende Farbe und Fluoreszenz dieser Substanzen. Die Reaktionsmöglichkeiten der am Brücken-C-Atom substituierten Silicium-methylene sind ebenfalls noch nicht vollständig bekannt, so daß man in dem gesamten Gebiet im kommenden Jahrzehnt mit einer Weiterentwicklung zu rechnen hat.

Literatur

1. AMBERGER, E., u. H. BOETERS: Darstellung von Trisilylphosphin. *Angew. Chem.* **74**, 32 (1962).
2. AULINGER, F.: Colloquium Spektroskopicum Internationale VIII, 267 (1959).
3. AYLETT, B. J., H. J. EMELÉUS and A. G. MADDOCK: Phosphine and arsine derivatives of monosilane. *Inorg. Nuclear Chem.* **1**, 187 (1955).
4. BAINES, J. E., and C. EABORN: The Alkaline Hydrolises of Triorganomonosilanes. *J. chem. Soc. (London)* **225**, 4023 (1955).
5. BEYER, K.: Über die Analyse von Phosphorwasserstoff. *Z. anorg. allg. Chem.* **250**, 312 (1943).
6. BILTZ, W.: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre, 80. Siliciumphosphid. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, mathem.-physik. Kl.*, S. 99, 1938.
7. BINAGHI, R.: Die Einwirkung der Polyhalogenverbindungen des Methans und Äthans auf die Magnesylderivate. *Gazz. chim. ital.* **53**, 879 (1923). *Chem. Zbl.* **1924 I**, 2356.
- Einwirkung von Polyhalogenverbindungen des Methans und Äthans auf Magnesylderivate. *Gazz. chim. ital.* **52**, II, 132 (1922). *Chem. Zbl.* **1923 I**, 1435.
8. BONHOEFFER, K. F., u. P. HARTECK: Über die Reaktion von atomarem Wasserstoff mit Kohlenwasserstoffen. *Z. physik. Chem., Abt. A* **139**, 65 (1928).
9. BURKHARD, CH. A.: Polydimethylsilanes. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 963 (1949).
10. BYGDÉN, A.: Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen. Uppsala: Almqvist & Wiksells Boktryckeri A.-B. 1916.
11. CARIO, G., u. J. FRANK: *Z. Physik* **11**, 161 (1922).
- 11a. COTTRELL, T.: *The Strength of Chemical Bonds*, 2nd ed., pp. 270—280. London: Butterworths 1958.
12. DEANS, D. F., and C. EABORN: The Reaction between Iodine and Trisubstituted Silanes. *J. chem. Soc. (London)* **1954**, 3169.
13. DIBELER, V. H.: *J. Res. nat. Bur. Standards* **49**, 235 (1952).
14. DI GIORGIO, PH. A., L. H. SOMMER and F. C. WHITMORE: Complete Chlorination of Methylchlorosilanes. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3512 (1948).

15. DRAKE, J.E., and W. L. JOLLY: Preparation of Mixed Hydrides of Silicon, Germanium, Phosphorus and Arsenic. *Chem. and Ind.* 1470 (1962).
16. EABORN, C.: The Formation of Alkylidosilanes. *J. chem. Soc. (London)* **1949**, 2755.
17. EMELEÚS, H. J., A. S. MADDOCK and C. REID: Derivatives of Monosilanes Part II The Jodo-Compounds. *J. chem. Soc. (London)* **1941**, 353.
18. —, and K. STEWART: Effect of light on the ignition of monosilane-oxygen mixtures. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1577 (1936).
19. FRIEDRICH, K.: *Chem. and Ind.* **1957**, 47.
20. FRITZ, G.: Reaktionen zwischen Äthylen und Siliciumwasserstoffverbindungen. *Z. Naturforsch.* **7b**, 207, 379 (1952).
21. — Pyrochemische Reaktionen der Siliciumwasserstoffverbindungen. IUPAC-Colloquium 1954, Münster (Westf.), S. 53. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie.
22. —, u. B. RAABE: Die thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. *Z. anorg. allg. Chem.* **286**, 149 (1956).
23. — D. HABEL, D. KUMMER u. G. TEICHMANN: Die Gewinnung ringförmiger chlorierter Siliciummethylen-Verbindungen (Cyclocarbonsilane) aus CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. *Z. anorg. allg. Chem.* **302**, 60 (1959).
24. — Zur Chemie der siliciumorganischen Verbindungen. *Chimia* **16**, 214 (1962).
25. —, u. D. KSINSIK: Zur gaschromatographischen Trennung und Identifizierung von Siliciumverbindungen. *Z. anorg. allg. Chem.* **304**, 241 (1960).
26. —, u. H. BURDT: Die quantitative Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxyl-Gruppe in Siliciumverbindungen. *Z. anorg. allg. Chem.* **307**, 12 (1960).
27. —, u. D. KSINSIK: Zur Bestimmung von Molekulargewichten bei der gaschromatographischen Trennung. *Z. anorg. allg. Chem.* (im Druck).
28. — Ein polymeres $(\text{SiCH}_3)_n$. *Z. Naturforsch.* **5b**, 444 (1950).
29. — Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der SiH-Bindung. *Z. anorg. allg. Chem.* **280**, 134 (1955).
30. — Bildung, Eigenschaften und Reaktionen des Silylphosphins. *Z. anorg. allg. Chem.* **280**, 332 (1955).
31. —, u. J. GROBE: Zur Bildung von Silicium-methylenen bei der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. *Z. anorg. allg. Chem.* **315**, 157 (1962).
32. —, u. D. KSINSIK: Die Bildung chlorierter Silicium-methylene bei der Pyrolyse der Methylchorsilane. *Z. anorg. allg. Chem.* **322**, 46 (1963).
33. — H. BUHL, J. GROBE, F. AULINGER u. W. REERINK: Massenspektrometrische Untersuchungen an Siliciummethylen-Verbindungen. *Z. anorg. allg. Chem.* **312**, 201 (1961).
34. — Das thermische Verhalten von $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$. *Z. anorg. allg. Chem.* **273**, 275 (1953).
35. —, u. D. KUMMER: Die Spaltung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_2\text{J}$ mit Jod und HJ. *Z. anorg. allg. Chem.* **306**, 191 (1960).
36. — — Reaktionen der Phenylsilane mit Halogen und Halogenwasserstoffen. *Z. anorg. allg. Chem.* **308**, 105 (1961).
37. — — Zur präparativen Darstellung einiger Halogensilane mit SiH-Bindungen. *Chem. Ber.* **94**, 1143 (1961).
38. — — Die Bildung von Silanen mit verschiedenen Halogenatomen (SiH_2XY , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHClBr}$). *Z. anorg. allg. Chem.* **310**, 327 (1961).
39. —, u. H. BURDT: Eine quantitative Bestimmung der SiH- und Si-Phenyl-Gruppe. *Z. anorg. allg. Chem.* **317**, 35 (1962).
40. — Zum thermischen Zerfall von SiH_4 . *Z. Naturforsch.* **7b**, 507 (1952).

41. Fritz, G., J. GROBE u. D. KSINSIK: Eine Methode zur quantitativen Gruppenbestimmung in Methylsilanen und Siliciummethylen-Verbindungen. Z. anorg. allg. Chem. **302**, 175 (1959).
42. — D. HABEL u. G. TEICHMANN: Bildung und Abbau des $\text{Si}_3\text{Cl}_6\text{C}_3\text{Cl}_6$ (Si-hexachlor-C-hexachlor-cyclocarbosilan). Z. anorg. allg. Chem. **303**, 85 (1960).
43. —, u. D. KUMMER: Die Spaltung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$ mit Jod und HJ (einfache Darstellung von SiH_3J). Z. anorg. allg. Chem. **304**, 322 (1960).
44. — Cyclocarbosilan und chlorhaltige Derivate. Angew. Chem. **70**, 701 (1958).
45. — W. KEMMERLING, G. SONNTAG, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH u. J. GROBE: Zur Konstitution des $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$ aus der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Z. anorg. allg. Chem. **321**, 10 (1963).
46. — G. HÖVERMANN, F. TRÜB u. D. WICK: Noch unveröffentlicht.
47. —, u. B. RAABE: Darstellung ringförmiger Siliciummethylenverbindungen (Cyclocarbosilane) aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Z. anorg. allg. Chem. **299**, 232 (1959).
48. —, u. J. GROBE: Absorptionsspektren und Reinheitsprüfung einiger Cyclocarbosilane. Z. anorg. allg. Chem. **299**, 316 (1959).
49. — — Untersuchungen zur Konstitution der Cyclocarbosilane $\text{Si}_7\text{C}_{18}\text{H}_{46}$, $\text{Si}_8\text{C}_{20}\text{H}_{50}$ und $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$. Z. anorg. allg. Chem. **299**, 302 (1959).
50. — Höhere chlorhaltige Silicium-Kohlenwasserstoffe aus Methylchlorsilanen. Ein cyclischer Silicium-Kohlenwasserstoff aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Z. Naturforsch. **12b**, 66, 123 (1957).
51. —, u. H. BUHL: Noch unveröffentlicht.
52. —, u. G. TEICHMANN: Cyclische Silicium-Methylen-Verbindungen mit vier Si-Atomen. Chem. Ber. **95**, 2361 (1962).
53. —, u. H. BURDT: Metallorganische Synthese von Siliciummethylen-Verbindungen mit funktionellen Gruppen und deren Ringschluß zum $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_4$. Z. anorg. allg. Chem. **314**, 35 (1962).
54. —, u. E. KRAHÉ: Noch unveröffentlicht.
55. —, u. W. KEMMERLING: Metallorganische Synthese Si-funktioneller Cyclocarbosilane. Z. anorg. allg. Chem. **322**, 34 (1963).
56. —, u. H. THIELKING: Noch unveröffentlicht.
57. —, G. TEICHMANN u. H. THIELKING: Disilyl-dichlor-methan und 2.4-Dimethylen-pentasilan. Angew. Chem. **72**, 209 (1960).
58. —, u. J. GROBE: Reaktionen des $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ mit Mg- und Li-organischen Verbindungen. Z. anorg. allg. Chem. **309**, 77 (1961).
59. —, u. H. THIELKING: Noch unveröffentlicht.
60. —, u. G. SONNTAG: Über eine Umlagerung im Si—C—Si-Gerüst bei der Methylierung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{CH}_3$. Z. anorg. allg. Chem. **322**, 41 (1963).
61. —, u. J. GROBE: Die Spaltung des $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{C}=\text{CH}_2$ mit Halogenen und Halogenwasserstoffen. Z. anorg. allg. Chem. **309**, 98 (1961).
62. — Bildung, Eigenschaften und Reaktionen des Silylphosphins. Z. anorg. allg. Chem. **280**, 332 (1955).
63. —, u. M. ROCHOLL: Noch unveröffentlicht.
64. —, u. H. O. BERKENHOFF: Über ein Siliciumphosphid Si_2P . Z. anorg. allg. Chem. **300**, 205 (1959).
65. —, u. G. POPPENBURG: Derivate des Silylphosphins. Angew. Chem. **72**, 208 (1960).
66. — — Silicium-tetrakis-diäthylphosphid. Angew. Chem. **75**, 297 (1963).
67. — — u. M. G. ROCHOLL: Zur Bildung von Derivaten des Silylphosphins. Naturwissenschaften **49**, 255 (1962).
68. —, u. R. WIEMERS: Noch unveröffentlicht.

69. Fritz, G., u. G. POPPENBURG: Zur Bildung von Silylphosphoniumsalzen. *Naturwissenschaften* **49**, 449 (1962).
70. —, u. H. O. BERKENHOFF: Hydrolyse, Alkoholyse und Ammonolyse des Silylphosphins. *Z. anorg. allg. Chem.* **289**, 250 (1957).
71. GILMAN, H.: Private Mitteilung.
72. GOODWIN, J. T., W. F. BADWIN and R. R. MCGREGOR: The use of Sodium in the Preparation of Methylen-linked Silanes. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2247 (1947).
73. GOUBEAU, J.: Änderung von Bindekräften in der Siliciumchemie. IUPAC-Colloquium 1954, Münster (Westf.), S. 69. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie.
74. HELM, D. F., and E. MACK jr.: The Thermal Decomposition of gaseous Silicon Tetramethyl. *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 60 (1937).
75. HOGNESS, T. R., T. L. WILSON and W. C. JOHNSON: The Thermal Decomposition of Silane. *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 108 (1936).
76. HOUBEN-WEYL: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. II, S. 406. Stuttgart 1953.
77. ISSLEIB, K., u. A. TZSCHACH: Die Darstellung der Alkali-Phosphorverbindungen. *Chem. Ber.* **92**, 704, 1118 (1959).
78. KAUTSKY, H.: Über einige ungesättigte Siliciumverbindungen. *Z. anorg. allg. Chem.* **117**, 209 (1921).
79. — G. FRITZ, H. P. SIEBEL u. D. SIEBEL: Eine quant. Methode zur Bestimmung flüchtiger und gasförmiger siliciumorganischer Verbindungen. *Z. analyt. Chem.* **147**, 327 (1955).
80. —, u. G. HERZBERG: Über das Siloxen und seine Derivate. *Z. anorg. allg. Chem.* **139**, 135 (1924).
81. KNOTH, W. H., and R. V. LINDSVY jr.: 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilacylobutane. *J. org. Chem.* **23**, 1392 (1958).
82. KRIEBLE, R. H., and I. R. ELLIOTT: The Preparation and Properties of some Chloromethylchlorosilanes. The Hydrolytic Cleavage of Methyl and Chloromethyl Siloxanes. *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1810 (1945); **68**, 2291 (1946).
83. KRIEGSMANN, H.: Über die Bindungsverhältnisse in der Siliciumchemie. *Z. anorg. allg. Chem.* **299**, 138 (1959).
84. KUCHEN, W., u. K. BUCHWALD: Umsetzungen mit Diphenylphosphin-natrium. *Angew. Chem.* **69**, 307 (1957).
85. LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Physikalisch-chemische Tabellen*, Bd. I, Atom und Molekularphysik, Teil 3: Molekel II. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1951.
86. LEFFLER, A. J., and E. TEACH: Preparation and some Reactions of Tris-trimethylsilylphosphine. *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2710 (1960).
87. LEMOULT, P.: Action du gaz PH_3 sur le chlorure et le bromure mercuriques PHg_3Cl_3 et $\text{P}_2\text{Hg}_5\text{Br}_4$. *C.R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci.* **145**, 1175 (1907).
88. LIBERTI, A., L. CONTI and V. CRESCENZI: *Nature* **178**, 1067 (1956).
89. MARTIN, A. J. P., and A. T. JAMES: Gas-Liquid Chromatographie: the Gas-Density Meter, a New Apparatus for the Detection of Vapours in Flowing Gas Streams. *Biochem. J.* **63**, 138 (1956).
90. MCCUSKER, P. A., and E. L. REILLY: The Preparation and Charakterication of some pure Organobromesilanes. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1583 (1953).
91. MÜLLER, R., u. G. SEITZ: Die Synthese siliciumorganischer Verbindungen aus Chloroform. *Chem. Ber.* **91**, 22 (1958).
92. — R. KÄHNE u. H. BEYER: Tetramethyl-cyclodisilmethylen, eine von Doppelbindungen freie Verbindung der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$. *Chem. Ber.* **95**, 3030 (1962).

93. NEBERGALL, W. H.: Some Reactions of Phenylsilane. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 4702 (1950).
94. — Relation between the Electronegativities of the Adjacent Substituents and the Stretching Frequencies of the Silicon-Hydrogen Group. *Ref. IUPAC 1959*, München, A 223. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie.
95. NÖTH, H., u. W. SCHRÄGLE: Über eine neue Methode zur Darstellung von Bor-Phosphor-Verbindungen. *Z. Naturforsch.* **16b**, 473 (1961).
96. NOLL, W.: Chemie und Technologie der Silicone. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie 1952, 1960.
97. PARSHALL, G. W., and R. V. LINDSEY jr.: Synthesis of Alkylsilylphosphines. *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6273 (1959).
98. PAULING, L.: The Nature of the chemical Bond and the structure of molecules and crystals. Cornell University Press 1948.
99. PETROW, A. D., u. G. J. NIKISCHIN: *J. allg. Chem.* **26**, 1395 (1956) (engl. Übersetzung).
100. PRAY, B. O., L. H. SOMMER, G. M. GOLDBERG, G. T. KERR, P. H. A. DI GIORGIO and F. C. WHITMORE: Trimethylhalosilane Preparations. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 433 (1948).
101. PRICE, FR. P.: Mechanism of the Alkaline Cleavage of Silicon-Hydrogen Bonds: Temperature of the Rate of Cleavage of Several Trialkylsilanes. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2600 (1947).
102. RENNINGER, M., u. W. RENNINGER: Kristallgitter cyklischer Silicium-Kohlenwasserstoffe. *Acta crystallogra.* (Copenh.) **11**, 564 (1958).
103. ROCHOW, E. G.: Einführung in die Chemie der Silicone. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie 1952.
104. —, and W. F. GILIAM: Polymeric Methyl Silicon Oxides. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 798 (1941).
105. ROEDEL, G. F.: The Relative Reactivities of Chloromethyltrimethylsilane and Chloromethylpentamethyldisiloxane. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 269 (1949).
106. RUNGE, F., u. W. ZIMMERMANN: Über Chlormethylchlorsilane. *Chem. Ber.* **87**, 282 (1954).
107. SCHMEISSER, M.: Niedere Siliciumfluoride und -bromide sowie deren Derivate. *IUPAC-Colloquium 1954*, S. 28. Weinheim (Bergstr.): Verlag Chemie.
- , u. M. SCHWARZMANN: *Z. Naturforsch.* **11b**, 278—282 (1956).
108. SCHWARZ, R., u. U. GREGOR: Über ein Siliciumchlorid der Formel SiCl . *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 395 (1939).
- 108a. —, u. F. HEINRICH: Über ungesättigte Siliciumhydride. *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 277 (1935).
109. SOKOLOV, N. N., K. A. ANDRIANOW u. S. M. AKIMOWA: *J. allg. Chem.* [Russ.] [engl. Übersetzung] **25**, 647 (1955).
110. SOMMER, L., R. R. GOLD, G. M. GOLDBERG and N. S. MARAUS: Polar Effects of Organosilicon Substituents in Carboxylic Acids. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1509 (1949).
111. SOMMER, L. H., and F. C. WHITMORE: Silicon Analogs of Neopentyl Chloride and Neopentyl Jodide. The Alphasilicon Effect. *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 481 (1946).
112. — F. A. MITSCH and G. M. GOLDBERG: Synthesis and Properties of Compounds with a Framework of Alternate Silicon and Carbon Atoms. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2746 (1949).
113. — D. L. BAILEY, G. M. GOLDBERG, C. E. BACK, T. S. BYE, F. J. EVANS and F. C. WHITMORE: Vinylsilanes, Chlorovinylsilanes and β -Styryltrimethylsilanes. Further Studies on the d-Silicone Effect and β -Eliminations Involving Silicon. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1613 (1954).

114. STOCK, A., u. C. SOMIESKI: Die aus Magnesiumsilicid und Säuren entstehenden Siliciumwasserstoffe. Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 111 (1916).
115. — — Die Bromierung des Monosilanes SiH_4 . Über SiH_3Br und SiH_2Br_2 . Über die Zersetzung der Siliciumwasserstoffe durch Wasser. Die Einwirkung von HBr auf Monosilane. Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1739 (1917); **51**, 989 (1918).
116. TATLOCK, W. S., and E. G. ROCHOW: The Action of stronge Base on Hexamethyldisiloxane. J. Amer. chem. Soc. **72**, 528 (1950).
117. WARING, E.: The kinetics of the thermal decomposition of gaseous silicon tetramethyl and silicon tetrapropyl. Trans Faraday Soc. **36**, 1142 (1940).
118. WEST, R.: Ring Size and Reactivity in the Alkali-catalized Hydrolysis of Silanes. J. Amer. chem. Soc. **76**, 6015 (1954).
119. WHITMORE, F. C., E. W. PIETRUSZA and L. H. SOMMER: Hydrogen-Halogen Exchange Reactions of Trimethylsilane. A New Rearrangement of Neopentyl Chloride. J. Amer. chem. Soc. **69**, 2108 (1947).
120. WILMET, M.: Sur une methode de dosage rapide du phosphure d'hydrogène gazeux dans un mélange. C.R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **185**, 206 (1927).
121. WORONKOW, M. G., u. JU. I. CHUDOBIN: Hydrolysierung von Materialien durch Organosiliciumverbindungen. Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1956**, 805.

(Abgeschlossen im April 1963)

Prof. Dr. GERHARD FRITZ
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Justus Liebig-Universität Gießen

The Chemistry of the Formation of Heterocyclic Nitrogen-Containing Thioxo Compounds with Carbon Disulfide

By

J. F. WILLEMS

Contents	Page
A. Introduction	556
B. Scope of the review	557
C. Nomenclature	558
D. Reactions of carbon disulfide with difunctional compounds	558
I. Diamino compounds	558
1a. With 1,2-alkylene diamines and formation of imidazolidine-2-thiones	558
1b. With 1,3-alkylene diamines and formation of perhydropyrimidine-2-thiones	560
1c. With 1,4-alkylene diamines and formation of perhydro-1,3-diazepine-2-thiones	561
2a. With <i>o</i> -amino benzyl amines and formation of 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-thiones. With 4-amino-5-(aminomethyl)pyrimidines and formation of 1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-d]pyrimidine-2-thiones	561
2b. With 2-(<i>o</i> -aminoaryl) substituted benzimidazoles and formation of 5,6-dihydrobenzimidazo[1,2-c]quinazoline-6-thiones	562
3a. With <i>o</i> -arylene diamines and formation of benzimidazoline-2-thiones	563
3b. With <i>o</i> -diamino substituted heterocyclic compounds and formation of 2,4,5,6-tetrahydro-1H-imidazo [4,5,1-i,j] quinoline-2-thiones. — Resp. 8,9-dihydro-7H-purine-8-thiones. — Resp. 2,3-dihydro-1H-imidazo[4,5-b]pyridine-2-thiones	565
4. With peri-diamino arylenes and formation of 2,3-dihydro-1H-perimidine-2-thiones	567
5. With β -amino carboxylic acid amides and formation of 4,5,6,7-tetrahydrothiazolo [5,4-d]pyrimidin-7-one-5-thiones	567
6. With α -amino- β -hydrazines and formation of 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4-benzotriazine-3-thiones	569
7. With heterocyclic nitrogen containing rings, with a 2-hydrazino group and formation of condensed 1,2,4-triazoline-3-thiones	569
8. With 1,1-dihydrazino compounds and formation of perhydro-1,2,4,5-tetrazine-3-thiones. — Resp. 4-amino-1,2,4-triazolidine-3-thiones	571
II. Amino hydroxy compounds	575
1. With 2-amino alcohols and formation of oxazolidine-2-thiones. — Resp. thiazolidine-2-thiones	575
2. With 3-amino alcohols and formation of perhydro-1,3-oxazine-2-thiones	578

3. With 3-amino ketones and formation of 3,4-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thiones	578
4. With <i>o</i> -amino benzyl alcohols and formation of 1,4-dihydro-2H-3,1-benzothiazine-2-thiones. — Resp. 1,4-dihydro-2H-3,1-benzoxazine-2-thiones	578
5a. With <i>o</i> -amino phenols and formation of benzoxazoline-2-thiones .	579
5b. With <i>o</i> -amino hydroxy pyridines and formation of 2,3-dihydro-oxazolo pyridine-2-thiones	580
6. With peri-aminonaphthols and formation of 2,3-dihydronaphth-[1,8-de]-1,3-oxazine-2-thiones	581
7. With carboxylic acid hydrazides and formation of Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thiones. — Resp. Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones	581
8. With amidoximes and formation of Δ_2 -1,2,4-thiadiazoline-5-thiones	584
III. Amino mercapto compounds	584
1. With 2-amino thiols and formation of thiazolidine-2-thiones . . .	584
2. With <i>o</i> -amino thiophenols and formation of benzothiazoline-2-thiones	585
3. With <i>o</i> -amino mercapto heterocyclic rings and formation of condensed thiazolo-2-thiones	588
4a. With thiocarboxylic acid hydrazides and formation of Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones	590
4b. With thiosemicarbazides and formation of 5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones	591
IV. Halo amines and unsaturated amines	593
1. With 2-halo amines and formation of thiazolidine-2-thiones . . .	593
2. With 3-halo amines and formation of perhydro-1,3-thiazine-2-thiones	594
3. With ethylene imines and α,β -unsaturated amines and formation of thiazolidine-2-thiones	597
4. With β,γ -unsaturated amines and formation of 5-alkylidene thiazolidine-2-thiones. — Resp. 5-alkyl- Δ_4 -thiazoline-2-thiones	597
5. With N- α -halo benzyldiene-N'-phenyl hydrazines and formation of Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones	598
V. α -Amino carboxylic acid derivatives	601
1. With α -amino nitriles and formation of imidazolidine-4-thiones. — Resp. imidazolidine-2,4-dithiones. — Resp. 5-imino thiazolidine-2-thiones. — Resp. thiazolidin-5-one-2-thiones	601
2. With α -amino carboxylic acid amides and formation of thiazolidin-5-one-2-thiones	608
3. With α -amino carboxylic acids and formation of thiazolidin-5-one-2-thiones	609
4. With α -amino carboxylic acid esters and formation of thiazolidin-5-one-2-thiones	610
VI. Reaction of dithiocarbamic acids (amines and carbon disulfide) . .	610
1. With α -halo carboxylic acids and formation of thiazolidin-4-one-2-thiones	610
2. With α -halo ketones and formation of Δ_4 -thiazoline-2-thiones . . .	615
3. With α,β -dihalo alkanes and formation of thiazolidine-2-thiones . .	619
4. With α,β -unsaturated carbonyl compounds and formation of 3,6-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thiones	619
5. With 2 mols of an aldehyde and formation of perhydro-1,3,5-thiadiazine-2-thiones	620

	Page
6. Reaction of S-alkyl dithiocarbamates. With amino carboxylic acids and formation of imidazolidin-4-one-2-thiones	622
7. Reaction of S-alkyl dithiocarbamates. With sodium azide and formation of tetrazoline-5-thiones	623
VII. Reaction of dithiocarbazic acids (hydrazines and carbon disulfide)	624
1. With α -halo carbonyl compounds	624
a) α -halo carboxylic acids and formation of 3-amino thiazolidin-4-one-2-thiones. — Resp. perhydro-1,3,4-thiadiazin-5-one-2-thiones	624
b) α -halo ketones and formation of 3-amino thiazoline-2-thiones. — Resp. 3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thiones	626
2. With α,β -dihalo alkanes and formation of perhydro-1,3,4-thiadiazine-2-thiones. — Resp. 2-hydrazono-1,3-dithiolane	630
3. With α,β -unsaturated carbonyl compounds and formation of 3-amino-3,6-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thiones	631
4a) With aldehydes and ketones and formation of 1,3,4-thiadiazolidine-2-thiones	631
b) With carboxylic acid halides and formation of ψ 1,3,4-thiadiazolidine-2-thiones	632
5. With carbon disulfide and formation of 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithiones	633
6. With phosgene and formation of 1,3,4-thiadiazolidin-4-one-2-thiones	633
7. With isothiocyanates and formation of 5-imino-1,3,4-thiadiazolidine-2-thiones. — Resp. 1,2,4-triazolidine-3,5-dithiones. — Resp. 5-alkylthio- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones	633
8. With S-alkyl thiourea and formation of 3-amino-1H- Δ_2 -1,2,4-triazoline-5-thiones.	634
9. Reaction of N-acyl dithiocarbazic acid esters. With hydrazines and formation of 4-amino-1H- Δ_2 -1,2,4-triazoline-5-thiones	635
References.	636

A. Introduction

The preparation of heterocyclic thioxo compounds with one or more nitrogen atoms in the heteroring is important not only from a theoretical standpoint but from a practical one as well. During the last twenty years a great many of these substances have found industrial uses. The rubber industry is one of the most important consumers and is continuously finding applications for new compounds as vulcanization accelerators. The increased importance of biocides has also contributed to progress in the chemistry of nitrogen containing thioxo compounds. Intensive research is going on to synthesize new rings which may be useful as insecticides, fungicides, bactericides, herbicides, rodenticides etc.

In medicine too these compounds are of interest and a variety of pharmaceutical products are based on heterocyclic thioxo compounds containing nitrogen atoms in the ring. Among these are diuretics, anti-malarials, antitumors, cytostatica, coronary vasodilators, myocardial stimulants, products with antimitotic activity or with dermatological and disinfectant properties.

In this connection must also be cited the work done on the thiazoline-thione ring system in the elucidation of the structure of penicillin and the synthesis of this and related compounds.

The photographic industry too makes ample use of many of these substances as stabilizers, anti-fogging agents, toners, anti-bronzing or anti-plumming agents and the like.

Several of these compounds are intermediates in the preparation of dyes (especially cyanine dyes) or of use in qualitative and quantitative analysis.

This broad field of usefulness has naturally stimulated research towards new and improved methods of synthesis. The simplest way, on paper at least, would seem the sulfuration of the corresponding oxo compound with sulfurating agents like phosphorus pentasulfide. In practice this method has been used only sporadically, not only because it has certain disadvantages, but because very often the thioxo compounds are more readily obtained than the oxo compounds themselves. Frequently even the opposite order is followed. The most important starting materials are the salts and esters of isothiocyanic and thiocyanic acid, thiourea and its derivatives, thiophosgene, sulfides, disulfides and carbon disulfide.

B. Scope of the review

This review aims to give a summary of the preparative methods which may be used to make nitrogen containing heterocyclic thioxo compounds, i.e. ones with $\text{—N—}\overset{\overset{\text{||}}{\text{S}}}{\text{C—}}$ in the ring, by means of reactions involving carbon disulfide.

The dipolarophile character of carbon disulfide makes possible ring closure reactions with a great variety of difunctional compounds. If one of these functions is an amino group, the thioxo group is inserted immediately beside the nitrogen atom of the hetero-ring formed. This direct insertion of a thioxo group can also occur with the reaction products of amines or hydrazines, with carbon disulfide (the dithiocarbamates or the dithiocarbazates) and difunctional compounds which no longer possess a reactive amino group. In this review are also included those ring closures which do not involve carbon disulfide directly but substances, such as the xanthates and the trithiocarbonates, which can act as carbon disulfide generators.

The reviewer has tried to be as comprehensive as possible in bringing together all the heterocyclic thioxo compounds which may be prepared by means of carbon disulfide. It must be pointed out though that the primary purpose of this survey has been to outline the many synthetic possibilities of this reaction by means of appropriate examples rather than to attempt a complete listing.

C. Nomenclature

Since a great many I.R. and U.V. spectroscopic studies have shown that the heterocyclic thioxo compounds generally exist in the thione form rather than in the tautomeric thiol form, all formulae have been written accordingly. This also holds for the naming of these substances which follows the rules of the "Ring Index".

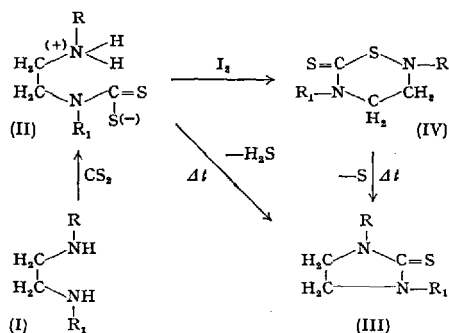
D. Reactions of carbon disulfide with difunctional compounds

I. Diamino compounds

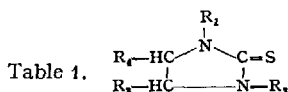
1a. 1,2-alkylene diamines

The reaction of carbon disulfide with 1,2-alkylene diamines (I) yields N-(2-aminoethyl) dithiocarbamic acids (II) which split off hydrogen sulfide thermally to give imidazolidine-2-thiones (III) (Hofmann-process). The simplest example, the reaction of carbon disulfide with ethylenediamine, is described in Organic Synthesis (5). The reaction is general for N,N'-dialkyl-, N,N'-diaryl, as well as for N,N'-bis-(arylakyl) ethylene diamines. The rate of reaction is determined by the basicity of the diamine. Electron-donor substituents in the para-position of N-aromatically substituted ethylene diamines accelerate dithiocarbamate formation; electron-acceptor groups retard it.

The N-(2-aminoethyl) dithiocarbamic acids (II) decompose on heating, refluxing with acids or with metal salts. Sometimes pressure is used (296) or refluxing with sodium hydroxide (367).

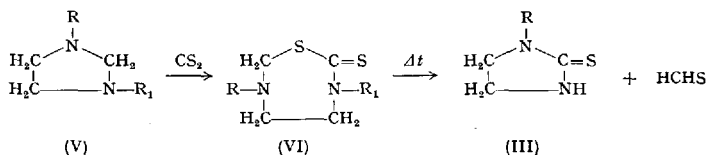


The N-(2-aminoethyl) dithiocarbamic acids (II) can also be changed to the imidazolidine-2-thiones (III) via the perhydro-1,2,5-thiadiazine-6-thiones (IV) which are obtained by oxidizing (II) with potassium iodide solution (110, 322, 326). On heating, these compounds (IV) split off sulfur. The oxidation of (II) is intramolecular with formation



R_1	R_2	R_3	R_4	Mp. °C	Ref.
H	H	H	H	198 190 197-8 195	(5) (165) (252) (296)
C_2H_5	H	H	H	79-80	(358)
$n-C_4H_9$	H	H	H	78-9	(358)
$n-C_5H_{11}$	H	H	H	68-68.5	(358)
$n-C_6H_{13}$	H	H	H	71-2	(358)
$n-C_7H_{15}$	H	H	H	69-70	(358)
$n-C_8H_{17}$	H	H	H	54-5 52-3	(79) (358)
$i-C_8H_{17}$	H	H	H	64-5	(79)
$n-C_9H_{19}$	H	H	H	56-7	(358)
$n-C_{10}H_{21}$	H	H	H	64.5-65	(358)
$n-C_{12}H_{25}$	H	H	H	60-1	(358)
$n-C_{18}H_{37}$	H	H	H	80-1	(79)
$HO(CH_2)_2$	H	H	H	136.5- 137.5	(245)
$CH_2=CH-CH_2$	H	H	H	80-1	(379)
C_2H_5	C_2H_5	H	H	62.2	(110, 322, 326)
$i-C_3H_7$	$i-C_3H_7$	H	H	86.4	(110, 322, 326)
$n-C_4H_9$	$n-C_4H_9$	H	H	Bp ₁ 144-9 Bp ₁₈ 183-4	(110, 322, 326)
$CH_3(CH_2)_2CHCH_3$	$CH_3(CH_2)_2CHCH_3$	H	H	Bp ₁ 149-151	(110, 322, 326)
cyclo- C_6H_{11}	cyclo- C_6H_{11}	H	H	226.2	(110, 322, 326, 392)
$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$	H	H	Bp ₁ 177-8	(110)
$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	H	H	90	(240)
C_6H_5	H	H	H	155	(265)
$p-CH_3C_6H_4$	H	H	H	215	(379)
$p-HOC_6H_4$	H	H	H	185-6	(367)
$o-HOC_6H_4$	H	H	H	168-9	(367)
$3-Cl-4-HOC_6H_3$	H	H	H	219	(367)
$p-CH_3OC_6H_4$	H	H	H	215-6	(379)
C_6H_5	C_6H_5	H	H	179	(379)
$3-(O_2N)-2$ -pyridyl	H	H	H	234-5	(379)
H	H	$(CH_2)_4COOH$	H	136-7	(52)
H	H	$(CH_2)_5COOH$	H	119-121	(52)
H	H	$(CH_2)_6COOH$	H	126-8	(52)
H	H	$(CH_2)_5COOH$	CH_3	147-8	(44)
H	H	CH_2-CH_2		168.5- 190	(50)
$(CH_2)_2N(CH_2)_2$	H	H	H	94-5	(244)
$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2$	H	H	H	97-8	(244)
$(n-C_3H_7)_2N(CH_2)_2$	H	H	H	74-5	(244)
$(n-C_4H_9)_2N(CH_2)_2$	H	H	H	43-4	(244)

of a cyclic thiocarbamyl sulfenimide and not intermolecular which would yield a thiuram disulfide. Fisher-Hirschfelder-Taylor models show indeed that the perhydro-1,2,5-thiadiazine ring is strain-free. Through lack of symmetry though this ring is not very stable and readily rearranges to the imidazolidine ring with loss of sulfur. The stability of (IV) is largely dependent on the alkyl substituents on the nitrogen atoms. The larger R and R₁ are, the more stable is the perhydro-1,2,5-thiadiazine ring. When R and R₁=cyclohexyl (m.p. 138.8–139.6° C), (IV) is stable for several weeks, with R and R₁=isopropyl (m.p. 104.8–105° C) a yellow coloration from colloidal sulfur is noticeable after several days, (IV) with R and R₁=ethyl (m.p. 68° C) is difficult to prepare and goes over almost immediately into the imidazolidine-2-thione.

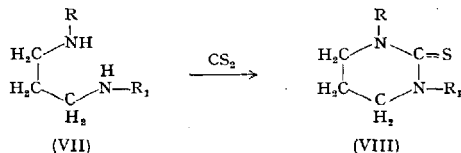


Instead of 1,2-alkylene diamines, 2-unsubstituted imidazolidines (the reaction product of diamines with formaldehyde) (V) may also be used. The intermediates then are yellow addition compounds, the perhydro-1,3,6-thiadiazepine-2-thiones (VI) (321), which decompose on heating to the imidazolidine-2-thiones (III) and thioformaldehyde (110). This reaction though is not general.

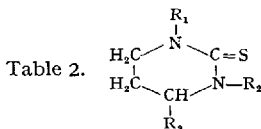
Carbon disulfide can, in these reactions, be replaced by a derivative, O-ethyl-S-(ethoxycarbonyl)dithiocarbonate ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}-\text{S}-\text{COC}_2\text{H}_5$) (149).

In Table 1 are listed the known imidazolidine-2-thiones which can be prepared from ethylene diamines and carbon disulfide.

1b. 1,3-alkylene diamines



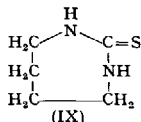
1,3-alkylene diamines (VII) react with carbon disulfide, under similar conditions, to give perhydropyrimidine-2-thiones (VIII) (122, 136, 245, 252, 391). A summary is given in Table 2.



R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
H	H	H	207	(252)
H	H	CH ₃	182—3	(245)
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	Bp ₃ 177—8	(391)
C ₆ H ₅	H	H	215	(136)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	188	(122)

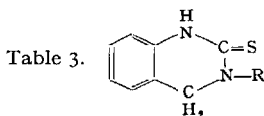
1c. 1,4-alkylene diamines

1,4- and 1,5-alkylene diamines generally react with carbon disulfide to form polythiourea compounds. However, the preparation of perhydro-1,3-diazepine-2-thione (IX) (m.p. 177° C) from 1,4-butanediamine has been reported (252).

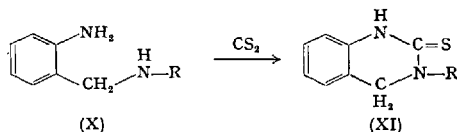


2a. o-amino benzyl amines and 4-amino-5-(aminomethyl) pyrimidines

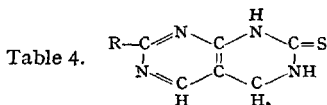
The reaction of carbon disulfide with o-amino benzyl amines (X) is analogous to that with 1,3-diamines. In the former 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-thiones (XI) are formed (56, 59, 60, 269). Cyclization of the intermediate dithiocarbamic acids here is generally done by refluxing with alkali. These compounds are reviewed in Table 3.



R	Mp. °C	Ref.	R	Mp. °C	Ref.
H	210—2	(56, 59, 269)	o-ClC ₆ H ₄	200	(60)
CH ₃	181	(59, 269)	m-ClC ₆ H ₄	198—9	(60)
C ₂ H ₅	185	(59, 269)	p-ClC ₆ H ₄	228	(60)
i-C ₃ H ₇	110	(269)	p-BrC ₆ H ₄	234	(60)
C ₆ H ₅ CH ₂	112	(269)	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	237	(60)
cyclo-C ₆ H ₁₁	147	(269)	p-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	238	(60)
C ₆ H ₅	245	(56)	1-C ₁₀ H ₇	255	(60)
	212	(269)	2-C ₁₀ H ₇	280	(60)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	235	(56)			



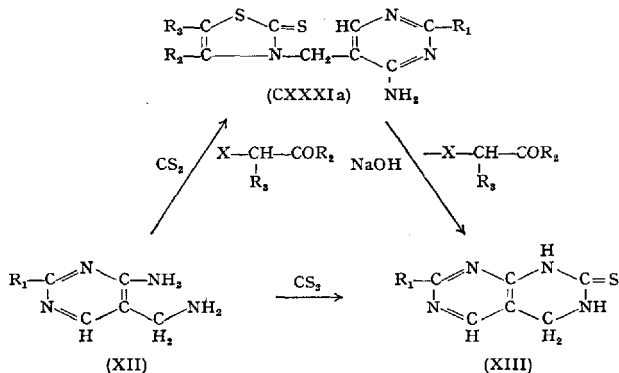
Heterocyclically condensed pyrimidine thiones are formed when an amino and an aminomethyl group are in ortho-position on a heterocyclic ring. In this way 7- R_1 -1,2,3,4-tetrahydropyrimido[4,5-d]pyrimidine-2-thiones (XIII) are obtained from the carbon disulfide cyclization of



R	Mp. °C	Ref.	R	Mp. °C	Ref.
H	250	(78)	NH ₂	300	(78)
CH ₃	276	(78, 160, 338, 363)	OH	230	(321)

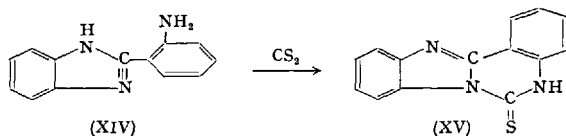
2- R_1 -4-amino-5-(aminomethyl)pyrimidines (XII) (78, 338). These thioxo compounds are listed in Table 4.

In the presence of a α -halo ketone, however (see Section VI.2.) (XII) reacts to give the 3-(4-amino-5-pyrimidinylmethyl)- Δ_4 -thiazoline-2-thiones (CXXXIa) while the 4-amino group remains intact (363). If, however, (CXXXIa) is heated with alkali (XIII) is formed.

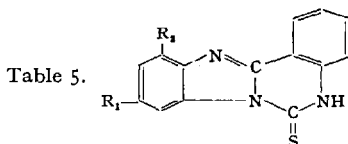


2b. 2-(*o*-aminoaryl) substituted benzimidazoles

A basic nitrogen atom in a heterocyclic system may also undergo ring closure with carbon disulfide if there is an appropriately placed exo-amino group available. VON NIEMENTOWSKY (370) reports the preparation of 5,6-dihydrobenzimidazo[1,2-c]quinazoline-6-thione (XV) from 2-(*o*-aminophenyl) benzimidazole (XIV).

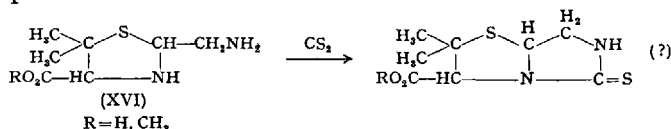


This reaction is quite general and occurs very readily with substituted imidazoles. In Table 5 are reviewed the thiones (XV) prepared in this manner.



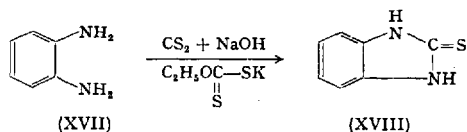
R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.	R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.
H	H	291	(370)	OCH ₃	H	255–260	(282)
CH ₃	H	280	(282)	Cl	H	270–5	(282)
H	CH ₃	304–7	(282)				

COOK and co-workers (87) have attempted to prepare tricyclic penicillin derivatives starting from 2-aminomethyl-4-alkoxycarbonyl-5,5-dimethylthiazolidine (XVI) and carbon disulfide. No results have been reported.



3. *o*-arylene diamines and *o*-diamino heterocyclic compounds

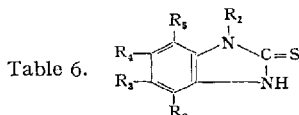
a) *o*-arylene diamines. The prototype of this reaction is the preparation of benzimidazole-2-thione (XVIII) from *o*-phenylenediamine (XVII) and carbon disulfide in sodium hydroxide which has been fully described in Organic Syntheses (365). Sodium or potassium ethyl xanthate may be substituted for the sodium hydroxide and carbon disulfide.



Pyridine is also a good solvent for these cyclization reactions. Recent work has shown that dimethylformamide is possible even better, very often practically quantitative yields may be obtained by its use (21). The known substituted benzimidazole-2-thiones prepared from the corresponding *o*-arylene diamines (method A) are listed in Table 6.

It is not always necessary to use the *o*-diamines as starting material. *o*-Nitroaniline in the presence of a reducing agent, such as zinc dust, can give a good yield of benzimidazole-2-thione (XVIII) when reacted with carbon disulfide in sodium hydroxide (209).

N,N'-diaryl hydrazines (XIX) (diaryl hydrazo compounds), reacted with carbon disulfide, can yield 1-aryl substituted benzimidazole-2-



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Meth- od ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	H	H	A	303—4	(72, 79, 144, 209, 365, 392)
CH ₃	H	H	H	H	A	187—9	(361)
C ₂ H ₅	H	H	H	H	A	166	(20)
n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	A	104	(361)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	H	A	185	(361)
C ₆ H ₅	H	H	H	H	A	196	(361)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	H	H	A	246—8	(361)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	H	H	A	212—4	(361)
p-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	A	251—3	(361)
H	H	Cl	H	H	A		(286)
H	H	Br	H	H	A	300—1	(72, 286)
H	Cl	H	Cl	H	A		(286)
H	H	I	H	H	A	361	(72)
H	H	Cl	Cl	H	A		(286)
H	H	OCH ₃	H	H	A	261	(72, 286)
H	H	CH ₃	H	H	A		(286)
H	H	NO ₂	H	H	A	282	(21, 196, 286)
H	CH ₃	H	CH ₃	H	A		(286)
H	H	o-HOC ₆ H ₄ NHSO ₂	H	H	A	265	(4)
H	H	p-H ₂ NC ₆ H ₄ NHSO ₂	H	H	A	240—2	(4)
H	H	C ₆ H ₅	H	H	A		(286)
H	Cl	Cl	Cl	H	A		(286)
H	H	CH ₃	CH ₃	H	A		(286)
C ₆ H ₅	H	H	OC ₂ H ₅	H	A; B	229	(189, 192)
o-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	OC ₂ H ₅	H	B	244—5	(192)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	OC ₂ H ₅	H	B	205—6	(192)
m-BrC ₆ H ₄	H	H	OC ₂ H ₅	H	A	201	(190)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	B	205—6	(192)
p-BrC ₆ H ₄	H	H	OC ₂ H ₅	H	B	255	(188)
p-IC ₆ H ₄	H	H	CH ₃	H	B	284—5	(188)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	H	H	A	270	(119)
o-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	H	B	240	(192)
(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₃ CHCH ₃	H	Cl	H	H	A	S-methyl- ether Bp ₃ 194—8	(246)
H	—CH=CH—CH=CH—		H	H	A	290	(72)
H	H	S—C(CH ₃)=N		H	A	> 300 ²	(124)
H	S—C(CH ₃)=N		H	H	A	> 330 ³	(124)
H	H	H	S—C(CH ₃)=N		A	> 325 ⁴	(124)

¹ Method A: o-arylene diamines and CS₂. B: N,N'-diaryl hydrazines and CS₂.

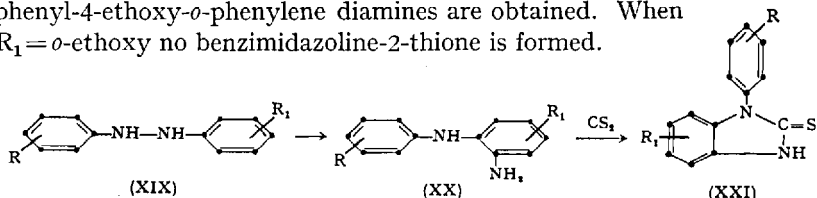
² 6-methylthiazolo[4,5-f]benzimidazoline-2-thione.

³ 7-methylthiazolo[4,5-g]benzimidazoline-2-thione.

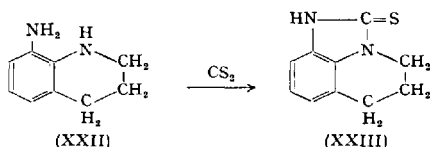
⁴ 7-methylthiazolo[5,4-g]benzimidazoline-2-thione.

thiones (XXI) (method B, Table 6) (188, 192). In this reaction the N,N'-diaryl hydrazines first rearrange to the N-aryl substituted

o-phenylene diamines (XX). This mechanism has been studied with $R_1 = p$ -ethoxy and $R = H$, *o*-methyl, *p*-methyl, *p*-bromo. The *N*-*R*-phenyl-4-ethoxy-*o*-phenylene diamines are obtained. When $R_1 = o$ -ethoxy no benzimidazoline-2-thione is formed.

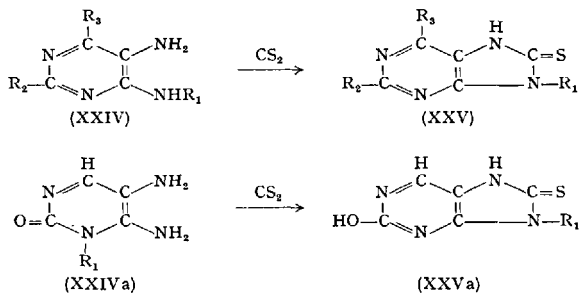


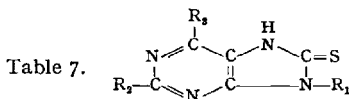
Heterocyclic nitrogen compounds with an amino group in peri-position to the nitrogen atom of the hetero-ring (*o*-arylene diamines with *o*-condensed *N*-alkylene substitution) also react with carbon disulfide. An example of such a reaction is that of 8-amino-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (XXII) which yields 2,4,5,6-tetrahydro-1*H*-imidazo[4,5,1-*i*,*j*]quinoline-2-thione (XXIII) (m.p. 214.5–215.5° C) (289).



b) *o*-diamino heterocyclic compounds. The ring closure reaction of carbon disulfide with various 4,5-diamino pyrimidines (XXIV) has been investigated with a view to obtain purine analogs. These condensations can be carried out in carbon disulfide alone (32), better yields though are obtained with pyridine as solvent (15, 16, 96) and still better with dimethylformamide (21). When the 4,5-diamino pyrimidine is difficultly soluble a little potassium hydroxide solution may be added to the carbon disulfide-pyridine mixture to good effect (26). Cyclization with carbon disulfide has a definite advantage over cyclization with thiourea in that the products are much purer. Yields are moreover of the order of 90%.

The 8,9-dihydro-7*H*-purine-8-thiones (XXV) obtained in this manner are shown in Table 7.



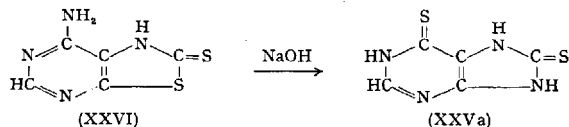


R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
H	H	H	317	(21, 26, 32)
C ₂ H ₅	H	H	264	(21)
H	H	OH	> 350	(21, 26)
CH ₃	OH	H	360	(45)
n-C ₄ H ₉	OH	H	330	(45)
H	H	SH	—	(26)
H	SH	H	—	(26, 267)
H	SH	SH	—	(26)
H	NH ₂	CH ₃ S	—	(104)
H	CH ₃ S	(CH ₃) ₂ N	350	(15, 16)
H	CH ₃ S	(C ₂ H ₅) ₂ N	264–5	(15, 16)
H	CH ₃ S	C ₆ H ₅ NCH ₃	302–3	(15, 16)
H	CH ₃ S	C ₆ H ₅ CH ₂ NC ₄ H ₉	199–201	(15, 16)
H	C ₆ H ₅ CH ₂	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N} \end{array} $	273–4	(15, 16)
CH ₃	CH ₃ S	NH ₂	280–2	(96)

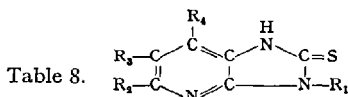
The preparation of 9-methyl and 9-butyl-2-hydroxy-8,9-dihydro-7H-purine-8-thione (XXVa; Table 7) is somewhat unusual. BROWN (45) has obtained these compounds from carbon disulfide and respectively 1-methyl and 1-butyl-5,6-diamino-1,2-dihydropyrimidin-2-one (XXIVa). Evidently a shift of the alkyl group from the 3-N to the 9-N atom must occur during the ring closure. The structure of these two purines has been confirmed by their independent synthesis from 4-methylamino and 4-butylamino-5-amino-2-hydroxypyrimidine.

With 4,5,6-triamino pyrimidines of which one amino group is secondary, it is the latter which cyclizes preferentially (96).

4,5-Diamino pyrimidines which have a halogen atom beside the amino group cyclize with carbon disulfide not to the corresponding 8,9-dihydro-7H-purine-8-thiones (XXV), but give the 7-amino-1,2-dihydrothiazolo[5,4-d]pyrimidine-2-thiones (XXVI) (21) [see also (IV.1)]. The same product (XXVI) can also be made from 4,5-diamino-6-mercaptopyrimidine (26), which shows that the mercapto group is more reactive than the amino group [see also (III.3)]. On refluxing with alkali (XXVI) is quantitatively changed to 6,7,8,9-tetrahydro-1H-purine-6,8-dithione (XXVa).

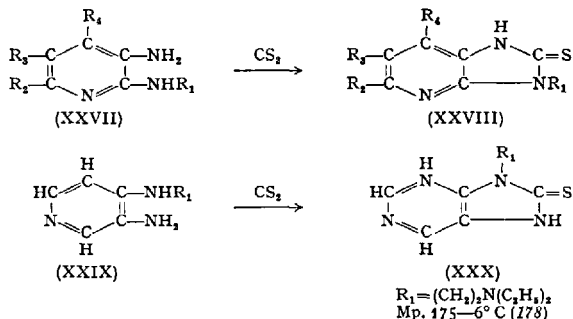


2,3-diamino pyridines (XXVII) and 3,4-diamino pyridines (XXIX) are readily cyclized with carbon disulfide to 2,3-dihydro-1H-imidazo-



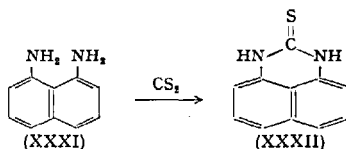
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Mp. °C	Ref.
H	H	H	H	> 300	(21, 278)
H	H	Br	H	> 300	(278)
H	H	Br	CH ₃	> 300	(185)
H	CH ₃	Br	H	> 300	(185)
(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₂	H	NO ₂	H	191–2	(178)

[4,5-b]pyridine-2-thiones (XXVIII), Table 8, and to 2,3-dihydro-1H-imidazo[4,5-c]pyridine-2-thiones (XXX) respectively (21, 178, 185, 278).



4. Peri-diamino compounds

Carbon disulfide and 1,8-naphthalenediamine react to give 2,3-dihydro-1H-perimidine-2-thione (XXXII) (297).



This reaction is also applicable to 1,8-diamino-4-naphthalenesulfonic acid, 1,8-diamino-3,6-naphthalenedisulfonic acid (24) and to the indo-phenol dyes of 1,8-naphthalenediamine with p-aminophenol and 4-amino-2,6-dichlorophenol. Owing to the liberation of hydrogen sulfide during the cyclization, the leuco-indophenol dyes of 2,3-dihydro-1H-perimidine-2-thione are obtained (25).

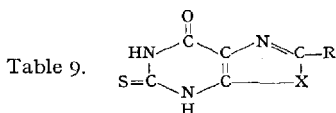
5. β -amino carboxylic acid amides

Aliphatic, aromatic and heterocyclic β -amino carbonamides, in which the amino group of the carbamoyl function occupies an appropriate position relative to the other amino group, are readily cyclized with

carbon disulfide to the condensed tetrahydropyrimidin-4-one-thiones. This ring closure reaction was discovered more or less accidentally by COOK and co-workers (95) during a study of the reaction of α -amino nitriles with carbon disulfide. The reactions of α -amino nitriles with carbon disulfide yield 5-imino thiazolidine-2-thiones. This is discussed at greater length in Section V.1. If α -carbamoyl- α -aminoaceto nitrile (XXXIII) is used as the starting material 1,2,4,5,6,7-hexahydrothiazolo[5,4-d]pyrimidin-7-one-2,5-dithione (XXXV) is obtained.

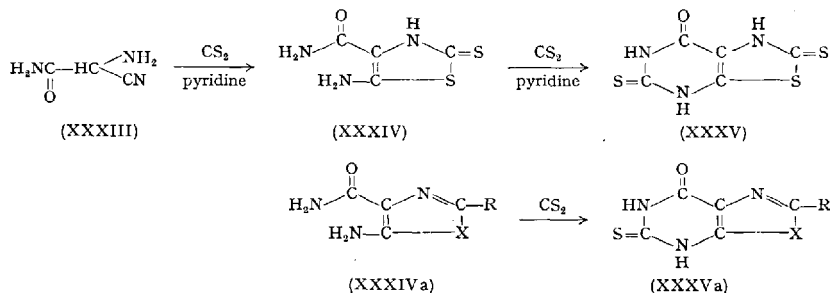
During this reaction the 4-carbamoyl-5-iminothiazolidine-2-thione or its tautomer 4-carbamoyl-5-amino- Δ_4 -thiazoline-2-thione (XXXIV) is formed which cyclizes with a second carbon disulfide molecule to (XXXV).

Several 2-R-4,5,6,7-tetrahydrothiazolo[5,4-d]pyrimidin-7-one-5-thiones (XXXVa, X=S) have been prepared in this way from the corresponding 2-R-4-carbamoyl-5-amino thiazoles (XXXIVa, X=S). These have been brought together in Table 9.



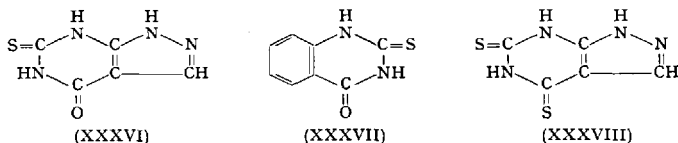
R	X	Mp. °C	Ref.	R	X	Mp. °C	Ref.
SH	S	> 450	(95)	C ₆ H ₅ CH ₂	S	280	(95)
CH ₃ NH	S	> 300	(95)	SH	CH ₃ N	> 300	(95)
CH ₃ S	S	270-5	(95)	H	CH ₃ N	315	(95)
C ₆ H ₅ CH ₂ S	S	270-280	(95)			Hemihydrate	

An analogous reaction occurs with 1-methyl-4-carbamoyl-5-amino imidazole-2-thiol (XXXIVa, R=SH; X=NCH₃) and 1-methyl-4-carbamoyl-5-aminoimidazole (XXXIVa, R=H; X=NCH₃) to give the corresponding purine derivatives listed in Table 9.



Condensed 1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-4-one-2-thiones are generally prepared from thiourea and the corresponding β -amino carbonamides. Ring closure is obtained by melting the reagents. Unfortunately this

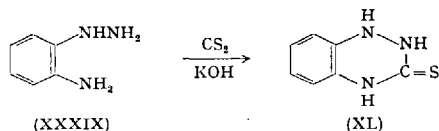
very frequently gives rise to by-products which are difficult to remove. Ring closure with carbon disulfide however, is much simpler, few side products are formed and yields are nearly quantitative. This is illustrated by the preparation of 4,5,6,7-tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-4-one-6-thione (XXXVI) starting from 4-carbamoyl-5-aminopyrazole. With thiourea (291) a difficultly separable mixture of reaction products is formed; with carbon disulfide in potassium hydroxide a very pure product (XXXVI; m.p. $> 330^{\circ}\text{C}$) is precipitated on acidification of the reaction mixture.



Anthranil amide is also readily cyclized with carbon disulfide in pyridine to 1,2,3,4-tetrahydroquinazolin-4-one-2-thione (XXXVII, m.p. 282°C) (159). Using a β -amino thiocarbonamide instead of a β -amino carbonamide yields condensed 1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-2,4-dithiones. An example is the synthesis of 4,5,6,7-tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidine-4,6-dithione (XXXVIII; m.p. $> 260^{\circ}\text{C}$) from 4-thiocarbamoyl-5-aminopyrazole (159).

6. α -amino- β -hydrazines

In the same way that *o*-arylene diamines and carbon disulfide yield benzimidazoline-2-thiones, *o*-aminophenylhydrazine (XXXIX) gives 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4-benzotriazine-3-thione (XL) (152).

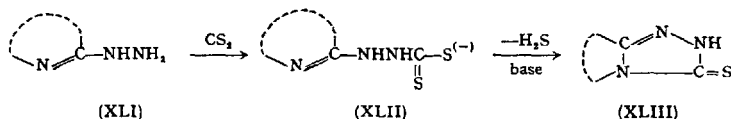


7. Nitrogen containing heterocyclic rings with a 2-hydrazino group

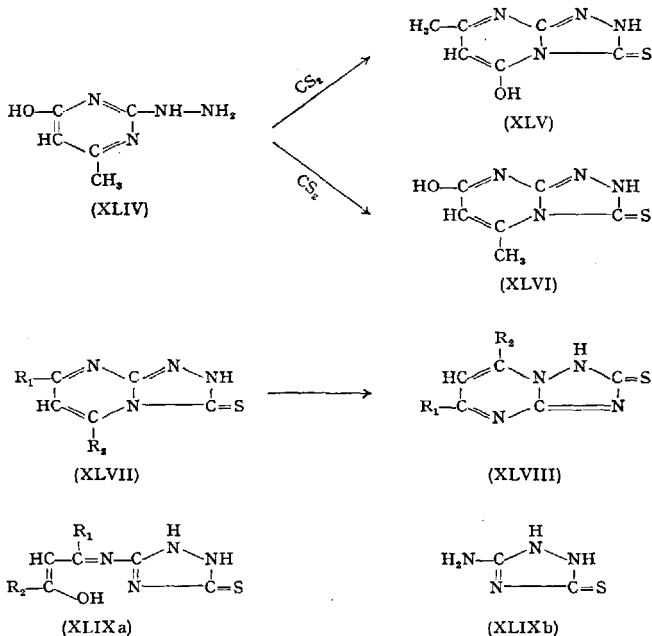
Heterocyclic rings which, in the 2-position of the nitrogen in the ring, also contain a hydrazino group (XLI), react very readily with carbon disulfide to the corresponding dithiocarbazates (XLII). These, in the presence of a base, cyclize to the condensed 1,2,4-triazoline-3-thiones (XLIII).

The cyclization reactions of various hydrazino substituted nuclei have been studied especially by American (6, 223) and Japanese Workers (186, 316, 320). The condensations are usually carried out in tertiary organic bases such as pyridine, quinoline, triethylamine or with sodium

or potassium hydroxide. Examples of 2-hydrazino substituted nuclei with a nitrogen in the alpha position are found among pyridine, quinoline, benzothiazole, benzoxazole, benzimidazole, phthalazine (380), triazole (380), triazine (380) and especially pyrimidine derivatives. The latter ring is particularly interesting since cyclization of variously substituted



pyrimidines can lead to the formation of isomers. This formation of isomers has been studied extensively (6, 316, 320) with 2-hydrazino-4-methyl-6-hydroxypyrimidine (XLIV) in analogy to the cyclization reactions involving carboxylic acids and ortho esters. Both the 5-hydroxy-7-methyl (XLV) and the 5-methyl-7-hydroxy-2,3-dihydro-1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrimidine-3-thione (XLVI) were obtained and separated by fractional crystallization.

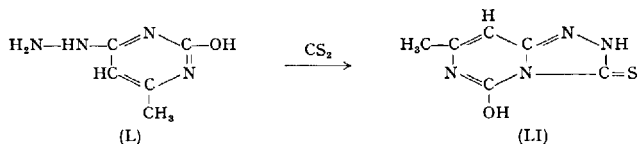


The same isomer formation has been observed with the cyclization products of 2-hydrazino-4-methylpyrimidine, 2-hydrazino-4-methyl-6-hydroxypyrimidine, 2-hydrazino-4-phenylpyrimidine and 2-hydrazino-5,6,7,8-tetrahydroquinazoline (316, 320) (Table 10).

Yet another type of isomer formation has been discovered, the formation of a 1,2-dihydro-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidine-2-thione (XLVIII) from 2,3-dihydro-1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrimidine-3-thione (XLVII) during the cyclizations of carbon disulfide with 2-hydrazinopyrimidine, 2-hydrazino-4-methylpyrimidine and 2-hydrazino-4,6-dimethylpyrimidine (316, 320).

These isomers (XLVIII) are formed as side-products during the cyclization reaction or when the 2,3-dihydro-1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrimidine-3-thiones (XLVII) are heated either in water or water-pyridine mixtures. These isomerisations are probably preceded by the hydrolysis of the (XLVII) first formed. The hydrolysis likely yields either the SCHIFF's base of 5-amino- Δ_4 -1,2,4-triazoline-3-thione (XLIXa) or 5-amino- Δ_4 -1,2,4-triazoline-3-thione (XLIXb) and the corresponding β -dicarbonyl compound. These substances can now cyclize again either on the N_1 or the N_4 nitrogen atom. This re-cyclization however will occur most readily on the more nucleophile nitrogen atom of the hydrazino function (N_1). Similar conversion reactions are known and have been studied in detail for the non-thioxo substituted 1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrimidines (3, 317, 318, 319, 383).

Still another isomer, the 5-hydroxy-7-methyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazolo[4,3-c]pyrimidine-3-thione (LI) is formed in the reaction of 2-hydroxy-4-methyl-6-hydrazinopyrimidine (L) with carbon disulfide (73). Unlike with the 2-hydrazino derivatives, cyclization-isomerization is not possible here.



The condensed 1,2,4-triazoline-3-thiones, prepared according to this method, are tabulated in Table 10.

8. 1,1-dihydrazino compounds

According to GUHA and co-workers, carbohydrazides (LIIb) (147, 151) and thiocarbohydrazides (LIIa) (147, 148) react with carbon disulfide in basic medium to form perhydro-1,2,4,5-tetrazin-3-one-6-thiones (LIIIb) and perhydro-1,2,4,5-tetrazine-3,6-dithiones (LIIIa).

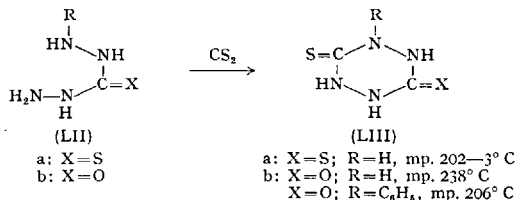
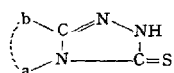


Table 10. 

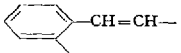
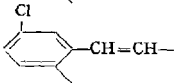
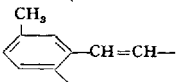
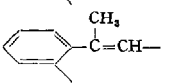
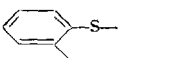
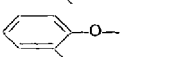
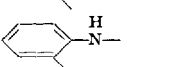
Heterocyclic hydrazine	a ... b	Mp. °C	Ref.
2-hydrazinopyridine	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	209—210	(354)
2-hydrazinoquinoline		265—6	(223)
2-hydrazino-6-chloroquinoline		298	(223)
2-hydrazino-6-methylquinoline		295—6	(223)
2-hydrazino-4-methylquinoline		298	(223)
2-hydrazinobenzothiazole		243	(223)
2-hydrazinobenzoxazole		256—257	(223)
2-hydrazinobenzimidazole			(223)
5-hydrazino-1,3,4-Δ ₄ -thiadiazoline-2-thione	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-$	193— 193.2	(304)
2-hydrazinopyrimidine	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$	242	(316, 320)
2-hydrazino-4-methylpyrimidine	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$	255	(316, 320)
2-hydrazino-4-methylpyrimidine	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$	255	(316, 320)
2-hydrazino-4,6-dimethylpyrimidine	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$	250—5	(316, 320)
2-hydrazino-4-methyl-6-hydroxypyrimidine	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$	285 280 270—2 295	(316, 320) (223) (6) (125)
2-hydrazino-4-methyl-6-hydroxypyrimidine	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$	287 277—9 295	(316, 320) (6) (125)
2-hydrazino-4-fenyl-6-hydroxypyrimidine	$-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$	258—9	(186, 316, 320)
2-hydrazino-4-phenyl-6-hydroxypyrimidine	$-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-$	257—8	(316, 320)
2-hydroxy-4-methyl-6-hydrazinopyrimidine	$-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$	267—8	(73)

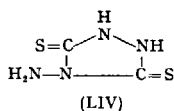
Table 10 (Continued)

Heterocyclic hydrazine	a ... b	Mp. °C	Ref.
2-hydrazino-4,5-dimethyl-6-hydroxypyrimidine	$\begin{array}{c} \text{---C=C---C=N---} \\ \text{HO} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	300	(125)
2-hydrazino-4,5-tetramethylene-6-hydroxypyrimidine	$\begin{array}{c} \text{---C=C---C=N---} \\ \text{HO} \quad \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$	313	(316, 320)
2-hydrazino-4,5-tetramethylene-6-hydroxypyrimidine	$\begin{array}{c} \text{---C=C---C=N---} \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{OH} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$	310, 315	(316, 320)
2-hydrazino-4-hydroxy-quinazoline	$\begin{array}{c} \text{---C=C---C=N---} \\ \text{HO} \quad \text{---} \quad \text{---} \end{array}$	> 320	(125)
2-hydrazino-4-hydroxy-quinazoline	$\begin{array}{c} \text{---C=C---C=N---} \\ \text{---} \quad \text{OH} \quad \text{---} \end{array}$	> 320	(125)
1-benzyl-2-hydrazino-4-methyl-1,6-dihydropyrimidin-6-one	$\begin{array}{c} \text{---C=C---C=N---} \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	315	(316, 320)
2-hydrazino-4-hydroxy-5-ethoxycarbonylpyrimidine	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---C=N---} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{OH} \end{array}$		(186)
2-hydrazino-4-amino-5-cyanopyrimidine	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---C=N---} \\ \text{CN} \quad \text{NH}_2 \end{array}$		(186)
2-hydrazino-4-amino-5-carbamoylpyrimidine	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---C=N---} \\ \text{CONH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$		(186)
2-hydrazino-4-chloro-6-methylpyrimidine	$\begin{array}{c} \text{---C=CH---C=N---} \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$		(186)
3-hydrazino-5-methyl-1H-1,2,4-triazole	$\begin{array}{c} \text{---N=C=N---} \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	127—228	(380)
1-hydrazinophthalazine	$\begin{array}{c} \text{---N=CH---C=C---} \\ \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	300 ¹	(380)
3-hydrazino-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine	$\begin{array}{c} \text{---N=C---C=N---} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	304—5 ²	(380)
3-hydrazino-5-hydroxy-6-methyl-1,2,4-triazine	$\begin{array}{c} \text{---N=C---C=N---} \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	282—3	(380)

¹ From allyl isothiocyanate and 1-hydrazinophthalazine. Mp. 300° C (112).

² From 3,4-diamino- Δ_2 -1,2,4-triazoline-5-thione and benzil. Mp. 305—6° C (356).

The structure of these products though has been called into question. Recently (277, 304) it has been shown by means of independent synthesis, chemical behaviour and spectral analysis that the product of the reaction of thiocarbohydrazide with carbon disulfide is 4-amino-1,2,4-triazolidine-3,5-dithione (LIV).

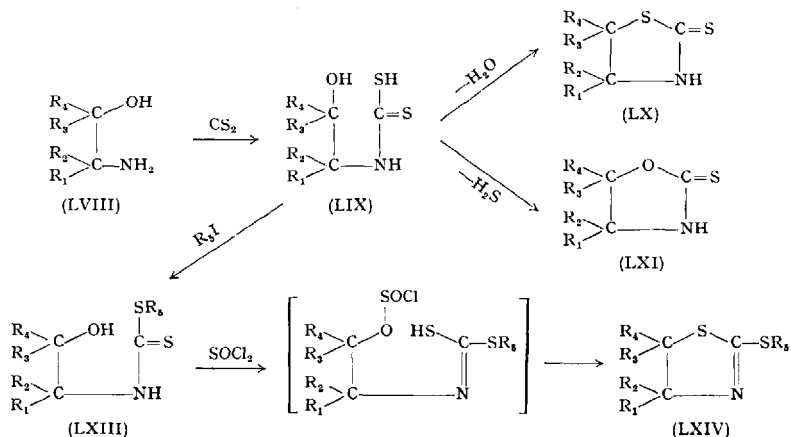


II. Amino hydroxy compounds

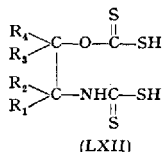
1. 2-amino alcohols

The reaction of carbon disulfide with 2-amino alcohols (LVIII) can give rise to the formation of thiazolidine-2-thiones (LX) (81, 219, 247, 294, 348) as well as oxazolidine-2-thiones (LXI) (27, 47, 324, 348).

The particular path that the reaction follows depends on the experimental circumstances in which the ring closure reaction of the intermediate dithiocarbamic acid (LIX) is carried out. In some instances the substituents on the carbon atoms also have an effect.



When the reaction is made to occur in basic medium with a 2-amino primary alcohol, the thiazolidine-2-thione (LX) is usually formed. ETTLINGER (116) has suggested a xanthato dithiocarbamic acid (LXII)



as the intermediate. In this mechanism the xanthate groups is considered as an alkylating group much like the sulfate (—OSO₃R) or the sulfonic acid ester group (—SO₃R) so that the formation of (LX) is similar to the ready formation from 2 halo amines or from 2-alkyl sulfate amines (see also IV.1). When the hydroxyl group is secondary or tertiary, the formation of xanthates is much more difficult (230, 360).

This interpretation has been supported by the work of CRAWHALL and ELLIOT (97), who found that 2-amino alcohols react with carbon disulfide to give the corresponding N-(2-hydroxyalkyl) dithiocarbamic acids (LIX) which are subsequently alkylated to (LXIII) and then

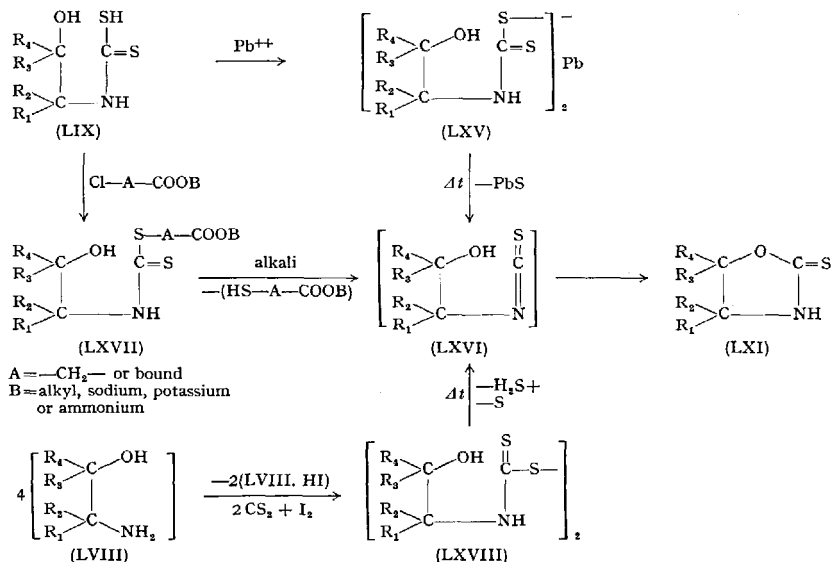
cyclized with thionyl chloride to the 2-(alkylthio)- Δ_2 -thiazolines (LXIV). The $-\text{OSOCl}$ group also acts as an alkylating group here.

Sometimes 2-amino alcohols, the hydroxyl group of which is not primary, can still give thiazolidine-2-thiones (LX). An instance of this is isopropanolamine which yields a mixture of 5-methylthiazolidine-2-thione and 5-methyloxazolidine-2-thione (172). Others are 1-phenyl-2-aminoethanol and 1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-2-aminoethanol, from which only the thiazolidine-2-thiones are obtained when the reaction is carried out in basic medium.

In the absence of alkali one usually gets only the oxazolidine-2-thione (LXI) (308, 348), even with 2-amino alcohols with a primary hydroxyl group (324). The 2-amino alcohol and the carbon disulfide are warmed in an inert solvent such as benzene and the hydrogen sulfide, which is formed, is driven off by heating. Under pressure and at high temperature (130–170°C), however, only the thiazolidine-2-thiones (LX) are obtained (23, 327).

These facts all appear to support the mechanism of ETTLINGER since, in the absence of alkali, no xanthate formation can occur even with primary alcohols. Although these observations make it possible to control the reaction to a certain extent, a number of special methods have been worked out for the unequivocal preparation of oxazolidine-2-thiones. These may be subdivided as follows:

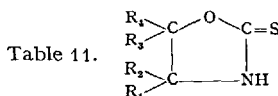
A. Ring closure of the N-(2-hydroxyalkyl)dithiocarbamic acid (LIX) in the presence of metal ions, especially lead, which form insoluble sulfides. The lead salt, which is formed as an intermediate, thermally



decomposes to lead sulfide and the 2-(hydroxyalkyl)isothiocyanate (LXVI) which cyclizes into (LXI) (116, 368).

B. Alkylation of (LIX) with halo carboxylic acids or esters (preferably chloroformic acid or α -chloro carboxylic acids) followed by treatment of the intermediate (LXVII) with alkali which causes a mercapto carboxylic acid to be split off. The 2-(hydroxyalkyl) isothiocyanate (LXVI) formed cyclizes into (LXI) (314, 328).

C. Yet another and very elegant method has been worked out by ROSEN (292). The reaction of amino alcohols with carbon disulfide is carried out in the presence of iodine. In this way N-(2-hydroxyalkyl)-thiuram disulfides (LXVIII) are formed which may be thermally decomposed into the oxazolidine-2-thiones (LXI). These reactions are



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Method ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	H	B	98—9	(292)
				C	98—9	(314)
				D	98—9	(116)
H	H	CH ₃	H	A	74—74.5	(172)
				B	74.5—75	(292)
CH ₃	H	H	H	D	75—76	(368)
C ₂ H ₅	H	H	H	A	73—4	(324)
				B	74—5	(292)
				B	72—3	(218)
				C	74—5	(328)
				B	32.5—33.5 ²	(218)
H	H	CH ₂ =CH	H	D	64—5	(116)
				D	50—1 ³	(116)
CH ₃	CH ₃	H	H	A	123.5—124	(324)
				B	123.5—124	(292)
				C	124.6—125.8	(328)
H	H	CH ₃	CH ₃	A	107—9	(47)
				B	107—9	(292)
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	A	122	(27)
CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	A	Bp ₆₀ 118—121	(27)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	D	134—5	(368)
p-HOC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	H	D	60—1	(368)
CH ₃	HOCH ₂	H	H	A	92.5—93.5	(324)
H	H	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂	H	A	95—7	(324)
H	H	C ₆ H ₅	H	A	120	(348)
HOCH ₂	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂	H	H	A	93—4	(308)
H	(CH ₂) ₄		H	D	104—5 (cis)	(259)
				D	129—130 (trans)	(259)
				D	140—1 (trans)	(395)

¹ Method A: 2-amino alcohol and CS₂. B: 2-amino alcohol and CS₂ and I₂. C: 2-amino alcohol and CS₂ and a halo carboxylic acid. D: 2-amino alcohol and CS₂ and a Pb⁺⁺ salt.

² (+) form.

³ (—) form.

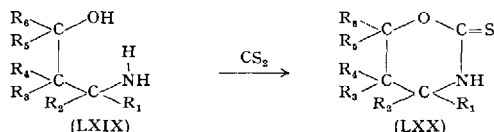
usually carried out with an excess of carbon disulfide and 4 moles of amine per mole of iodine in methanol at low temperature.

The many oxazolidine-2-thiones which can be prepared by these four methods are listed in Table 11, and the thiazolidine-2-thiones made by method A in Table 21.

2. 3-amino alcohols

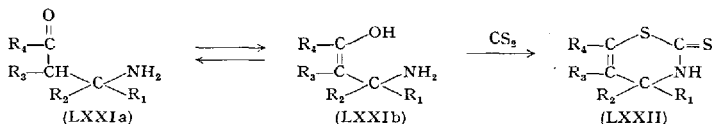
The remarks made above in connection with the reaction of carbon disulfide with 2-amino alcohols are also valid for its reaction with 3-amino alcohols (LXIX). So 4,4,6-trimethylperhydro-1,3-oxazine-2-thione (LXX, $R_1=R_2=R_5=CH_3$, $R_3=R_4=R_6=H$) is obtained from 4-amino-4-methyl-2-pentanol and carbon disulfide in basic medium (118, 135) or in the presence of iodine, via the thiuram disulfide (292).

2-(aminomethyl)cyclohexanol (259), 3-aminopropanol, 4-amino-2-butanol and 4-amino-4-methyl-2-pentanol, in the presence of lead nitrate, react with carbon disulfide in basic medium to give the corresponding perhydro-1,3-oxazine-2-thiones (LXX) (382) (see Table 20).



3. 3-amino ketones

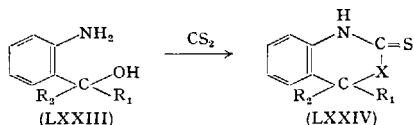
3-amino ketones (LXXIa) may in fact be considered as 3-amino unsaturated alcohols (i.e. enols) (LXXIb) so that one might expect them to react with carbon disulfide in a similar manner. The only reported example in the literature (198) is the formation of 4,4,6-trimethyl-3,4-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thione (LXXII, $R_1=R_2=R_4=CH_3$, $R_3=H$, m.p. 120.5–121° C) from 4-amino-4-methyl-2-pentanone (diacetone amine) and carbon disulfide. The same product is also obtained from the reaction of 4-thiocyanato-4-methyl-2-pentanone and ammonium dithiocarbamate (see also under VI.2).



4. o-amino benzyl alcohols

The same considerations which hold for 2- or 3-amino alcohols also apply for the reaction of carbon disulfide with o-amino benzyl alcohols. In the presence of alkali 1,4-dihydro-2H-3,1-benzothiazine-2-thione (LXXIVa) (253, 272) is formed and without alkali the 1,4-dihydro-2H-3,1-benzoxazine-2-thione (LXIVb) (217, 229, 271).

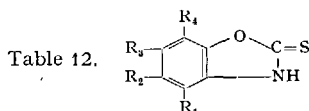
In basic medium 1-(*o*-aminophenyl) isopropanol (LXXIII, $R_1=R_2=CH_3$) always yields 4,4-dimethyl-1,4-dihydro-2H-3,1-benzoxazine-2-thione (LXXIVc) (253) because of the presence of a tertiary hydroxyl group.



a; X=S; $R_1=R_2=H$ (mp. 166° C) b; X=O; $R_1=R_2=H$ (mp. 142° C) c; X=O; $R_1=R_2=CH_3$

5. *o*-amino phenols and 1-amino-2-hydroxy heterocyclic compounds

a) *o*-amino phenols. The reaction of carbon disulfide with *o*-amino-phenol (LXXV) was first described in 1876 by DÜNNER (114) who

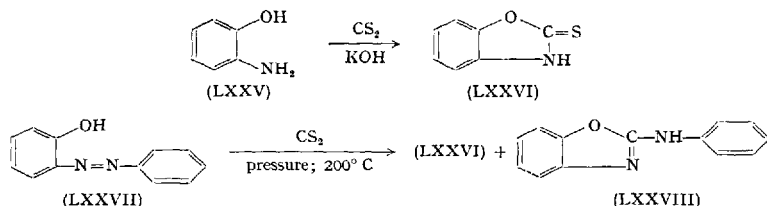


R_1	R_2	R_3	R_4	Method ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	H	A	189–191	(208)
				A	193	(393)
				A	193–5	(365)
				A	196	(109, 114, 203)
H	CH ₃	H	H	B	216–7	(193)
H	CH ₃	H	CH ₃	A	202–3	(208)
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	B	252–3	(193)
H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	H	A	125–6	(208)
H	Cl	H	H	A	260–1	(106, 208)
					268	(261)
H	H	Cl	H	A	224–5	(208)
H	H	H	Cl	A	264–5	(208)
H	Cl	H	Cl	A	212–3	(208)
Cl	Cl	H	Cl	A	284–6	(208)
H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	Cl	A	194–5	(208)
CH ₃	Cl	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	A	197–200	(208)
OH	H	H	H	A	232–4	(208)
H	H	OH	H	A	293–4	(208)
H	CH ₃ O	H	H	A	217–220	(208)
H	C ₆ H ₅ CH ₂ O	H	H	A	174–5	(208)
H	NO ₂	H	H	A	244–5	(208)
					235–8	(106)
H	H	NO ₂	H	A	234–5	(208)
H	NH ₂	H	H	from nitro	267–8	(208)
H	CH ₃ CONH	H	H	from amino	300–1	(208)
H	H	NH ₂	H	from nitro	225–6	(208)
H	H	CH ₃ CONH	H	from amino	295–6	(208)
H	HOOC	H	H	A	282	(261)
H	C ₄ H ₉ OOC	H	H	A	134	(261)
H	H	—CH=CH—CH=CH—		B	259–260	(193)
—CH=CH—CH=CH—		—CH=CH—CH=CH—		B		(193)
—CH=CH—CH=CH—		CN	H	A	280–300	(270)

¹ Method A: *o*-amino phenols and CS₂. B: *o*-hydroxyazo dyestuffs and CS₂.

isolated a product with a melting point of 196° C which he thought to be *o*-hydroxyphenyl isothiocyanate. A few years later the reaction was repeated by KALCKHOFF (203) who correctly identified it as the benzoxazoline-2-thione (LXXVI).

VAN ALLAN has described the prototype preparation of this compound in Organic Syntheses (365) [see also (109, 393)]. By the same route (method A) a whole series of substituted benzoxazoline-2-thiones have been prepared (106, 208, 261) which are listed in Table 12.



If *o*-hydroxy azo compounds (LXXVII) are used instead of *o*-amino phenols, then, under pressure at 200° C benzoxazoline-2-thiones (LXXVI) are formed along with 2-(phenylamino) benzoxazoles (LXXVIII (193) (see Table 12, method B). Azobenzene on the other hand yields only benzothiazoline-2-thione.

b) Heterocyclic compounds with amino- and hydroxy groups in ortho position. Heterocyclic compounds with an amino and a hydroxy group in the ortho position readily undergo ring closure with carbon disulfide to the corresponding condensed oxazoline-2-thiones.

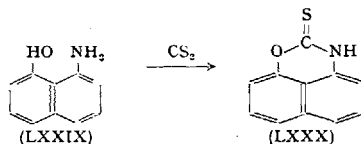
Table 13

Amino hydroxy pyridine	2,3-dihydrooxazolo [x,y-z] pyridine-2-thione	Mp. °C	Ref.
2-amino-3-hydroxypyridine	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{HC}=\text{N}-\text{C}-\text{NH} \end{array} $ [x,y-z] [1,5-b]	245	(347)
3-amino-4-hydroxypyridine	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{HC}=\text{C}-\text{C}-\text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ [4,5-c]	200	(339)
3-amino-4-hydroxy-5-bromo-pyridine	$ \begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{HC}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array} $ [4,5-c]	210	(340)
2-hydroxy-3-amino-5-bromo-pyridine	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{Br}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{HC}=\text{N}-\text{C}-\text{O} \end{array} $ [5,4-b]	275	(341)

Several 2,3-dihydrooxazolo pyridine-2-thiones have been prepared by reacting pyridines, having amino and hydroxy groups in ortho position to one another, with carbon disulfide in alcoholic potassium hydroxide. A listing of these substances is given in Table 13.

6. Peri-aminonaphthol

Carbon disulfide reacts with 8-amino-1-naphthol (LXXIX) (253) in a similar manner as with 1,8-naphthalenediamine. The reaction product is 2,3-dihydronapht[1,8-de]-1,3-oxazine-2-thione (LXXX).

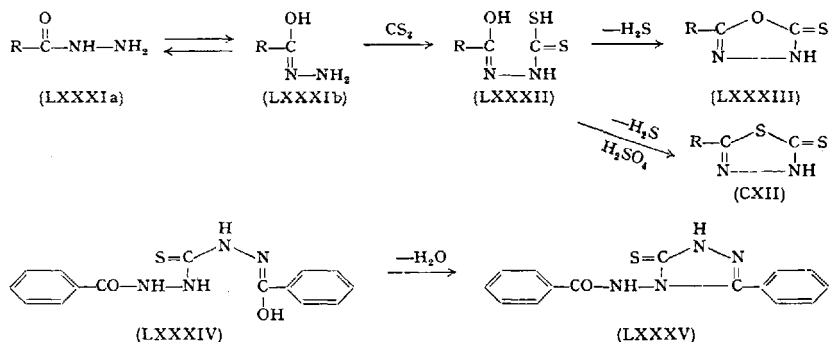


7. Carboxylic acid hydrazides

Carboxylic acid hydrazides (LXXXIa) may, in the enol form (LXXXIb), be considered as difunctional substances which have a reactive amino group and hydroxy group in the appropriate positions for cyclization reactions.

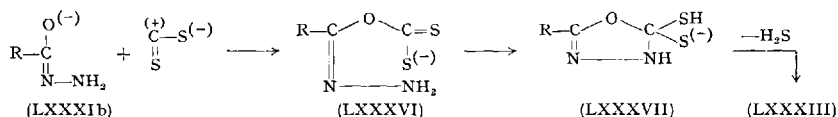
The reaction of benzoic acid hydrazide with carbon disulfide in basic medium was first described by BUSCH and STARKE (68) who identified the reaction product as benzoyldithiocarbazic acid (LXXXII). HOGGARTH (167) found that, in the absence of alkali, 5-phenyl- Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thione (LXXXIII) and 1,2-dibenzoylhydrazine were formed in the reaction of benzoic acid hydrazide with carbon disulfide. If this same reaction is carried out in pyridine, there is formed, beside 5-phenyl- Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thione (LXXXIII), 3-phenyl-4-benzamido- Δ_2 -1,2,4-triazoline-5-thione (LXXXV), probably from the intermediately formed 1,5-dibenzoylthiocarbohydrazide (LXXXIV).

According to SIEFKEN and KÖNIG (323), the addition of heavy metal salts, such as those of lead, facilitates the ring closure.



YOUNG and WOOD (389) did not isolate the intermediate benzoyl dithiocarbazic acids (LXXXII) which readily lose hydrogen sulfide on warming to yield the 5 substituted Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thiones (LXXXIII). These authors suggested another reaction mechanism involving the intermediate formation of a xanthate type salt (LXXXVI) through nucleophilic attack of the enol form of the carboxylic acid hydrazide (LXXXIb) on carbon disulfide.

Intramolecular acylation then yields (LXXXVII) which forms the oxadiazoline-2-thione by elimination of hydrogen sulfide. The conversion of (LXXXVI) into (LXXXII) via (LXXXVII) might be also possible.



AINSWORTH (2) has questioned this interpretation. He finds that the reaction mixture of benzoic acid hydrazide and carbon disulfide does not show the characteristic absorption bands of the xanthate function (between 8.5 and 10 μ) at any time during the course of the reaction.

Recent work (22, 207) has shown that, in the cyclization of acyl- and aryl dithiocarbazates (LXXXII), Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thiones (LXXXIII) are formed when the reaction is carried out in pyridine, while in sulphuric acid one obtains Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones (CXII) (see Table 18 and Section III.4).

1,3,4-oxadiazoline-2-thiones can be obtained not only from benzoyl dithiocarbazic acids but also from the esters (LXXXVIIIa) of these substances in pyridine (167). Mercaptans are then eliminated during the reaction.

As with the acids, the reaction of the esters with carbon disulfide is entirely different in acid medium where 2-alkylthio-1,3,4-thiadiazoles (XCI) are formed.

The thiadiazoles are formed during the acid catalyzed dehydration of (XCa) or (XCb) which are themselves the reaction products of an intramolecular attack of the thioxo group on the carbonium ion (LXXXIX) that is formed by the protonization of the amide carbonyl function (LXXXVIIIa).

In alkaline medium wherein the formation of (XCII) is favoured, the alkane thiol is eliminated which results in the formation of Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thiones (LXXXIII).

The Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thiones which may be prepared from carboxylic acid hydrazides and carbon disulfide in basic medium are listed in Table 14.

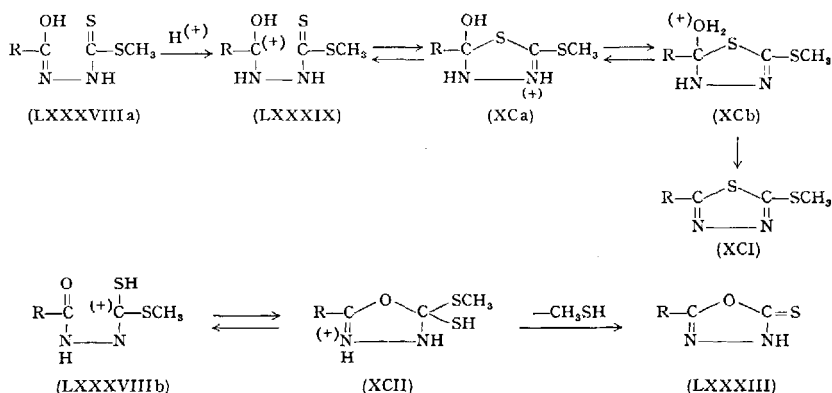
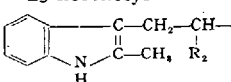


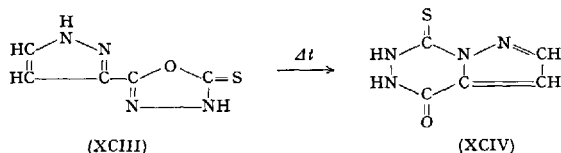
Table 14. $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C} \quad \text{O} \quad \text{C}=\text{S} \\ | \quad | \\ \text{N} \quad \text{NH} \end{array}$

R	Mp. °C	Ref.	R	Mp. °C	Ref.
CH ₃	78	(167)	2-pyrolyl	260—1	(2)
C ₂ H ₅	44—5	(2)	2-thiazolyl	193—5	(389)
n-C ₃ H ₇	47—8	(2)	4-imidazolyl	270	(2)
C ₆ H ₅ CH ₂	130—1	(2)	2-furyl	177—	(389)
p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NHCH ₂	192—3	(2)		179.5	
C ₆ H ₅	219—	(167,	5-pyrazolyl	220	(2)
	220	389)	3-methyl-5-	223—4	(2)
	222	(323)	pyrazolylmethyl		
o-CH ₃ C ₆ H ₄	190—1	(22)	2-thioxo- Δ_4 -1,3,4-	> 300	(2)
m-CH ₃ C ₆ H ₄	158—	(22)	oxadiazolin-5-yl		
	160		p-(2-thioxo- Δ_4 -1,3,4-	> 300	(2)
o-CH ₃ OC ₆ H ₄	223—6	(22)	oxadiazolin-5-yl)phenyl		
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	204—6	(167)	3,5-dimethyl-4-	215—8	(327)
p-ClC ₆ H ₄	175—6	(167)	isoxazolyl		
	176.5—	(389)	3 α ,7 α ,12 α -trihydroxy-	260	(2)
	178		23-norcholyl		
m-HOC ₆ H ₄	212—3	(22)			
p-HOC ₆ H ₄	252—4	(22)			
m-O ₂ NC ₆ H ₄	132—4	(22)			
p-O ₂ NC ₆ H ₄	207—9	(2)			
1-C ₁₀ H ₇	217—8	(2)			
4-pyridyl	264—5	(388)	R ₂ =H	123—4	(258)
	269	(226)	CH ₃	75	(258)
	272—	(389)	C ₂ H ₅	52—3	(258)
	272.5		n-C ₃ H ₇	132—3	(258)
	271	(323)	n-C ₄ H ₉	129—	(258)
3-pyridyl	235—7	(2)		131	
2-pyridyl	224—5	(2)	C ₆ H ₅ CH ₂	167	(258)
			C ₆ H ₅	52—3	(258)

Formic acid hydrazide reacts in an abnormal manner. It is 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione which is formed (2) (see also VII.5).

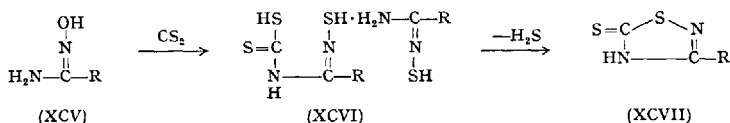
3-Pyrazolecarboxylic acid hydrazide gives rise to 5-(3-pyrazolyl)- Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thione (XCIII) but this isomerizes, on warming

under reduced pressure to 4,5,6,7-tetrahydropyrazolo[1,5-d]-1,2,4-triazin-4-one-7-thione (XCIV m.p. 201—2° C) (2).

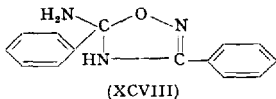


8. Amidoximes

Another system that contains both a reactive hydroxy- and amino group is that of the amidoximes (XCV). The preparation of Δ_2 -1,2,4-thiadiazoline-5-thiones (XCVII) by the reaction with carbon disulfide was first described in 1889 by TIEMANN (359), SCHUBERT (310) and CRAYEN (98). The intermediate (XCVI), which changes into (XCVII) with the liberation of hydrogen sulfide on warming, was also isolated.



The 3-phenyl (m.p. 162° C) and the 3-*p*-tolyl (m.p. 166° C) derivative of (XCVII) have been described. The reaction of carbon disulfide with 3,5-diphenyl-5-amino- Δ_2 -1,2,4-oxadiazoline (XCVIII) also yields 3-phenyl- Δ_2 -1,2,4-thiadiazoline-5-thione (332). This is in fact the same reaction since (XCVIII) partially decomposes into benzonitrile and benzamidoxime.



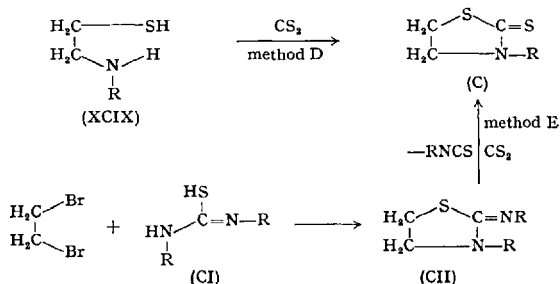
III. Amino mercapto compounds

1. 2-amino thiols

If the hydroxy group of a 2-amino alcohol is replaced by a mercapto group (XCIX) the reaction with carbon disulfide yields thiazolidine-2-thiones (C) with liberation of hydrogen sulfide. This method though is practically never used since thiazolidine-2-thiones are more simply obtained from 2-halo amines (see further under Section IV.1) which are themselves starting materials for the 2-amine thiols.

The preparation of several 3-aryl and 3-(arylalkyl) thiazolidine-2-thiones (C) from N-(2-mercaptoethyl) anilines and N-(2-mercaptoethyl) benzyl amines has been described in the literature (133, 390) (see method D, Table 21). The same products (115, 117, 120, 377, 378) are obtained along with an equivalent quantity of aryl isothiocyanate when

the (XCIX) are replaced by 2-(arylimino)-3-aryl thiazolidines (CII) (method E, Table 21). The latter products are prepared from 1,2-dihaloalkanes and N,N'-diaryl thiourea (CI).



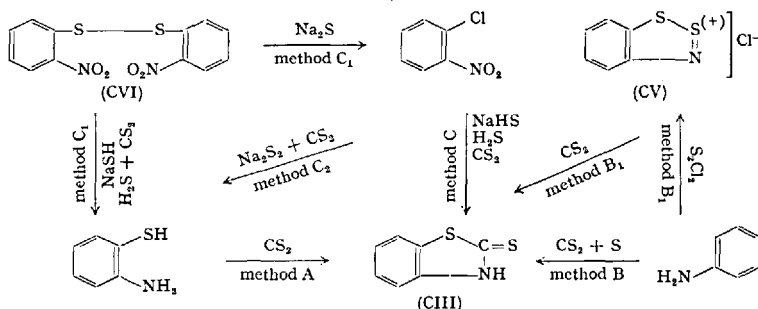
2. *o*-amino thiophenols

Benzothiazoline-2-thiones (CIII) and their derivatives can be prepared from *o*-amino thiophenols and carbon disulfide (method A) (166, 231, 283). On the industrial scale, these compounds, which are important vulcanization accelerators, are prepared from anilines, sulfur and carbon disulfide under pressure and at high temperature (200° C) (method B). In spite of many attempts, the mechanism of this reaction has not been established. SEBRELL and BOORD (311) mention the following plausible mechanisms:

a) The dithiocarbamic acid, which is first formed, decomposes into phenyl isothiocyanate which then cyclizes with sulfur to benzothiazoline-2-thione. Such cyclization reactions have been suggested by FRANKENBACHER (191) and BRUNI and ROMANI (46).

b) Primary formation of N,N'-diphenyl thiourea, which reacts to benzothiazoline-2-thione with sulfur.

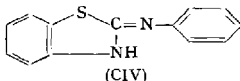
c) Direct sulfuration with ring closure as in the reaction of *o*-amino thiophenols with carbon disulfide.



IVANOVA and SHEBRIEV (187) also believe that direct sulfuration occurs but with the formation of *o,o'*-diaminodiphenyl sulfide rather

than the formation of *o*-aminothiophenol. They suggest that the sulfide then reacts with carbon disulfide to yield *N,N'*-bis-(*o*-mercaptophenyl) thiourea which ultimately decomposes to benzothiazoline-2-thione.

According to KIMIJIMA and MIYAMA (215, 216), the reaction of aniline with sulfur and carbon disulfide yields the precursor 2-(phenylimino) benzothiazoline (CIV) at low temperature and short reaction times. Further reaction of (CIV) with carbon disulfide then yields the benzothiazoline-2-thione derivatives as mentioned in Section III.4.

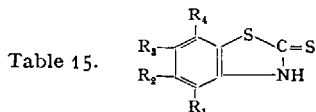


In an I.G. Farben patent (180) the use of disulfur dichloride is described in place of sulfur (method B₁). Possibly the intermediates here are 1,3,2-benzothiazathiolium chlorides (CV) which react with carbon disulfide to give benzothiazoline-2-thiones (CIII). In some instances, the cyclizations are carried out in the presence of sodium hydrosulfite or sodium sulfide. A peculiarity of this reaction is that, simultaneously with the cyclization, chlorination of the arylene ring occurs. This is not a general rule though. It happens with aniline, *o*-toluidine, *o*-anisidine and α -naphthylamine but not with *p*-phenetidine, β -naphthylamine or benzidine. It seems quite clear therefore that the para position of the aniline must be free if chlorination is to take place, since it is in this position that the chlorine atom is brought in. With anthranilic acid there is formed 4-carboxy-6-phenylaminobenzothiazoline-2-thione which shows that the chlorine atom, which is substituted during the reaction, is replaced by a second molecule of anthranilic acid and that decarboxylation occurs at the same time.

In the reaction scheme of method B, the sulfur may be replaced by nitrobenzene (313). Lastly, the reaction may also be carried out with phenylformamidine (84), (or aniline and formamidine) instead of with aniline.

According to TEPPEMA and SEBRELL (357), the preparation of benzothiazoline-2-thiones from aryl amines, sulfur and carbon disulfide is not generally applicable. This has been confirmed by several other authors. Another synthesis, method C, has been worked out starting with *o*-nitro chloro benzenes. On warming these products in a solution of sodium hydrogen sulfide with slow addition of hydrogen sulfide in the presence of carbon disulfide, near 90% yields of benzothiazoline-2-thiones are obtained.

A modification of method C consists in reacting the *o*-nitrochlorobenzene with sodium sulfide to *o,o'*-dinitrodiphenyl disulfide (CVI) and to make this react further with sodium hydrogen sulfide, hydrogen sulfide and carbon disulfide (method C₁).



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Me- thod ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	H	A	179	(166)
				B	177	(187, 212, 216, 311, 357)
				C	177	(113—357)
					172—6	(55)
CH ₃	H	H	H	B	186	(311)
H	CH ₃	H	H	B/C	163	(311, 357)
H	H	CH ₃	H	B	181	(311)
					175.5—178.5	(30)
H	H	H	CH ₃	C	184	(357)
CH ₃	H	CH ₃	H	B	250.5	(311)
					263—5	(180)
H	H	CH ₃ O	H	B	201	(311)
					205	(180)
H	H	C ₂ H ₅ O	H	B	198	(180, 311)
H	CH ₃ O	CH ₃ O	H	C	209	(214)
H		O—CH ₂ —O	H	C	263	(214)
H	Cl	H	H	C	201—2	(39)
				C	194	(357)
H	H	Cl	H	B ₁	253	(180)
H	Br	H	H	C		(357)
CH ₃	H	Cl	H	B ₁	252	(180)
CH ₃ O	H	Cl	H	B ₁	233	(180)
CH ₃	H	CH ₃	Cl	Cl	305	(180)
CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	Cl	290	(180)
H	H	C ₆ H ₅	A	A	230.5	(231)
H	H	p-C ₄ H ₉ C ₆ H ₄ O	H	A	204	(283)
H	NH ₂	H	H	C	216	(357)
H	H	NH ₂	H	A	263	(357)
H	NH ₂	CH ₃	H	B	220	(357)
H	OH	H	H	C		(357)
H	H	SH	H		275	(180)
H	SO ₃ H	H	H	C		(357)
COOH	H	H	H	C		(357)
H	COOH	H	H	C	> 270	(357)
COOH	H	C ₆ H ₅ NH	H	B ₁	300—5	(180)
NO ₂	H	CH ₃	H	B	258—	(30)
					259.5	
NO ₂	H	CH ₃ O	H	B	> 360	(30)
H	p-ClC ₆ H ₄ NHSO ₂	H	H	C	208—210	(4)
H	p-CH ₃ CONHC ₆ H ₄ NHSO ₂	H	H	C	284—5	(4)
H	o-HOC ₆ H ₄ NHSO ₂	H	H	C	246—8	(4)
H	2-OH-4-CH ₃ C ₆ H ₃ NHSO ₂	H	H	C	218—220	(4)
H	H	2-thioxo-6-benzothiazol-2-ylidene	H	B	> 300	(180)
H		NH—C—S	H	C	300	(140, 357)
		 S				

Table 15 (continued)

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Me- thod ¹	Mp. °C	Ref.
H	—CH=CH—CH=CH—	H	H	B	235	(180, 216)
—CH=CH—CH=CH—	H	H	H	B	254	(214, 216)
—CH=CH—CH=CH—	Cl	H	H	B ₁	304	(180)

¹ Method A: *o*-amino thiophenols and CS₂. B: anilines, sulphur and CS₂. B₁: anilines, S₂Cl₂ and CS₂ (accompanied by chlorination). C: *o*-nitro chloro benzenes, Na₂S and CS₂.

DUNBROOK and ZIMMERMANN (113) report still higher yields, even with short reaction times, when sodium polysulfide and carbon disulfide are used (method C₂). The essential appears to be the replacement of the chlorine atom by a mercapto group and the reduction of the nitro group to an amino group, followed by ring closure of the resulting *o*-aminothiophenol with carbon disulfide to the benzothiazoline-2-thione (method A).

This method is also applicable to *o*-nitro chloro heterocyclic compounds such as 2-chloro-3-nitro pyridines which yield 1,2-dihydrothiazolo[5,4-*b*]pyridine-2-thiones. See also III.3 and Table 16.

The preparation of benzothiazoline-2-thiones from *o*-halo or *m*-halo anilines and carbon disulfide in basic medium is discussed at greater length in Section IV.4.

The various benzothiazoline-2-thiones, which can be synthesized by the methods outlined above, are brought together in Table 15.

3. *o*-amino mercapto heterocyclic compounds

Examples of ring closures with *o*-amino mercapto heterocyclic compounds are the reactions of carbon disulfide with *o*-amino mercapto pyridines and *o*-amino mercapto quinolines, which respectively yield dihydrothiazolo pyridine-2-thiones and dihydrothiazolo quinoline-2-thiones. A summary of these compounds are given in Table 16.

2,3-dihydrothiazolo[4,5-*b*]quinoline-2-thiones (CVIII) may also be obtained by the reduction of 5-(*o*-nitrobenzylidene) thiazolidin-4-one-2-thiones (CVII), (see also VI.4) followed by cyclization in basic medium (139) (Table 16).

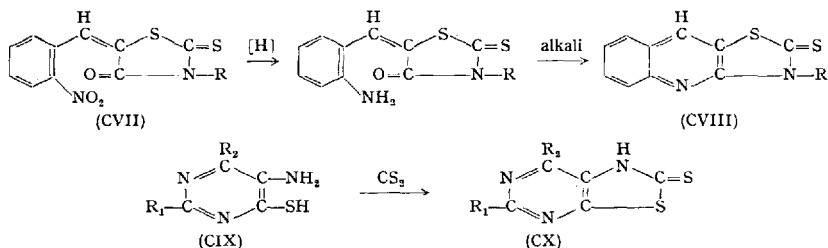
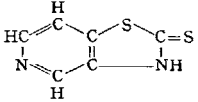
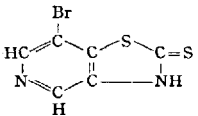
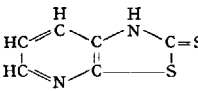
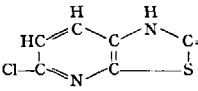
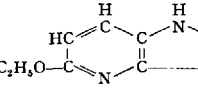
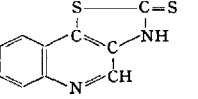
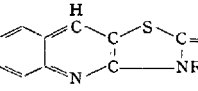
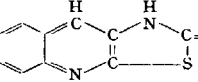


Table 16.

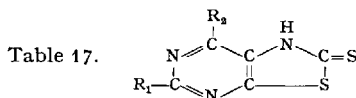
Amino mercapto pyridine Amino mercapto quinoline	[a,b]-dihydrothiazolo[x,y-z]pyridine-2-thione [a,b]-dihydrothiazolo[x,y-z]quinoline-2-thione	Mp. °C	Ref.
	[a,b] [x,y-z]		
3-amino-4-mercaptopyridine		[4,5-c]	> 310 (345)
3-amino-4-mercapto-5-bromopyridine		[4,5-c]	227 (346)
		[5,4-b]	294 ¹ (387)
2-mercapto-3-amino-6-chloropyridine		[5,4-b]	228—9 (386)
2-mercapto-3-amino-6-ethoxypyridine		[5,4-b]	211 (386)
3-amino-4-mercaptoquinoline		[4,5-c]	(13)
2-amino-3-mercaptoquinoline		[4,5-b]	
	R: H	294—5	(349)
	R: CH ₃	295 ³	(139)
	R: C ₂ H ₅	205 ³	(139)
	R: C ₆ H ₅	155 ³	(139)
	R: C ₆ H ₄	235 ³	(139)
	R: C ₆ H ₄ CH ₂	233 ³	(139)
2-mercapto-3-aminoquinoline		[5,4-b]	280 (350)
		278 ²	(351)

¹ Starting from 2-chloro-3-nitropyridine, Na₂S, H₂S and CS₂ (see Section III₂).

² Starting from 2-chloro-3-aminoquinoline, Na₂S and CS₂ (see Section IV₁).

³ Starting from 5-(o-nitrobenzylidene)thiazolidin-4-one-2-thiones.

4-mercapto-5-amino pyrimidines (CIX) are readily converted, with carbon disulfide in alkali, to the corresponding 1,2-dihydrothiazolo[5,4-d]pyrimidine-2-thiones (CX). See also I.3 b and Table 17.

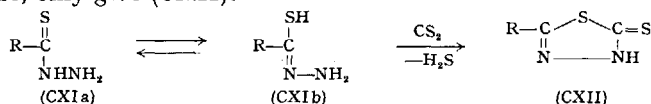


R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.	R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.
H	H	287	(182)	SH	H	—	(181)
C ₂ H ₅ O	H	234	(342)	H	SH	—	(183)
NH ₂	H	> 300	(263)	H	NH ₂	270	(21 ¹ , 26)
C ₆ H ₅ NH	H	267–8	(263)	NH ₂	C ₂ H ₅ NH	decomp.	(21) ¹

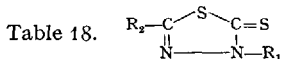
¹ Starting from 4-chloro (or 4-mercaptobenzyl)-5,6-diaminopyrimidine and CS₂ (see Section IV₁).

4. Thiocarboxylic acid hydrazides and thiosemicarbazides

a) **Thiocarboxylic acid hydrazides.** The reaction of carbon disulfide with thiocarboxylic acid hydrazides (CXIa, b) is very similar to the cyclization reactions of carboxylic acid hydrazides with carbon disulfide. The latter can form either Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thiones (LXXXIII) or Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones (CXII) according to whether the reaction is carried out in acid or basic medium, while the former can, of course, only give (CXII).



The Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones obtainable either from carboxylic acid hydrazides (method A) or thiocarboxylic acid hydrazides (method B) are listed in Table 18.

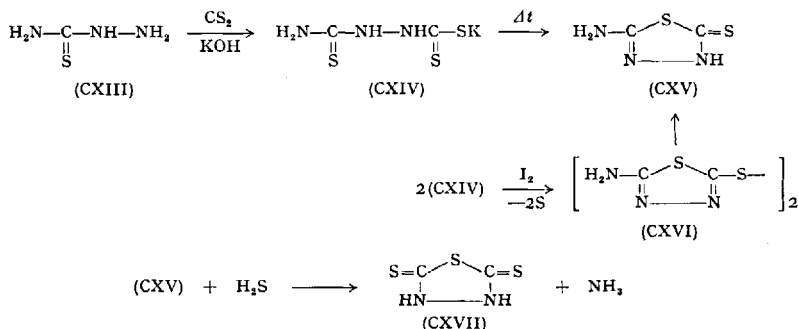


R ₁	R ₂	Mp. °C	Method ¹	Ref.
H	C ₇ H ₁₅	56–8	A	(22)
H	C ₆ H ₅ CH ₂	115–6	B	(200)
H	C ₆ H ₅	215–7	B	(200, 339)
H	p-ClC ₆ H ₄	210–2	A	(22)
H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	222–4	A	(22)
H	2-furyl	221–3	A	(22)
H	3-pyridyl	219–221	A	(22)
H	4-pyridyl	278–282	B	(226)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	151–2	C	(126)
2,4-Br ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	129	C	(126)
p-O ₂ NC ₆ H ₄	C ₂ H ₅ OOOC	91	C	(126)
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ OOOC	122	C	(53)
H	$ \begin{array}{c} -(CH_2)_n-C-S-C=S \\ \quad \quad \\ N \quad \quad NH \end{array} $			
	n = 0	293	A	(207)
	n = 2	298	A	(207)
	n = 4	195	A	(207)

¹ Method A: Carboxylic acid hydrazides and CS₂ in H₂SO₄ (II₇). B: Thiocarboxylic acid hydrazides and CS₂ (III₄). C: N- α -halo benzylidene-N'-phenyl hydrazines and CS₂ (IV₅).

b) **Thiosemicarbazides.** GUHA has worked out a convenient method to prepare 5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thione (CXV) (146). In basic medium thiosemicarbazide (CXIII) reacts with carbon disulfide to give the salt of 1-(dithiocarboxy) thiosemicarbazide (CXIV) which, on warming to 140° C, cyclizes to (CXV).

Treatment of (CXIV) with iodine gives a quantitative yield of the disulfide (CXVI) from which (CXV) can then be readily obtained.



In recent years, the reaction of carbon disulfide with thiosemicarbazide (CXIII) has been the object of many studies (173, 268, 273, 274, 304) and the most appropriate reaction conditions have been described in several patents.

Dimethylformamide appears to be the best reaction medium (173), in which nearly quantitative yields of very pure 5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thione (CXV) are obtained.

Some authors mention the formation of 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione (CXVII) as a by-product. It is probably formed when the hydrogen sulfide, which is set free, reacts with the intermediate 5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thione (CXV) with elimination of ammonia.

The melting point of 5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thione is 245° C. After some three months standing it decreases to 234° C and on warming to 135° C with strong hydrochloric acid, it decreases further to 224° C. These three products are all isomers since their chemical behaviour is identical. With iodine, for instance, they form the same disulfide and with alkyl iodides, the same mono-alkyl derivatives. A variety of structures, such as keto-enol tautomers and bridge structures, have been proposed to explain this behaviour. In the light of modern views on structure though, these explanations appear rather doubtful. SCHÖNBERG (309) has suggested that there exists an equilibrium between the 1,2,4-triazolidine-3,5-dithione and the 5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thione forms which have different melting points.

The reaction of carbon disulfide with thiosemicarbazide can be extended to the substituted thiosemicarbazides.

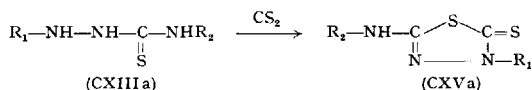


Table 19. $\begin{array}{c} \text{R}_2 \diagup \text{N—C—S—C=S} \\ \text{R}_2 \diagdown \quad \parallel \quad \quad \quad \mid \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \text{N—R}_1 \end{array}$

R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
H	H	A—NH—C—S—C=S N NH		
		A = (CH ₂) ₆	198—9	(369)
		HC<CH ₂ —CH ₂ >CH CH ₂ —CH ₂	271—3	(369)
		p-C ₆ H ₄	299—300	(369)
		p-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂		(369)
		p-C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄	> 360	(369)
C ₆ H ₅	H	H	183	(146)
H	H	C ₆ H ₅	208	(146)
			215—6 ¹	(150)
H	H	p-CH ₂ C ₆ H ₄	215—6 ¹	(150)
H	CH ₃	CH ₃	174—5	(211)
H	(CH ₂) ₅		165—7	(211)
H	(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂		173—5	(211)
C ₆ H ₅	H	CH ₂ =CH—CH ₂	145	(146)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₂ =CH—CH ₂	125—6	(146)
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	202	(146)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	205	(146)
1-C ₁₀ H ₇	H	1-C ₁₀ H ₇	218	(146)
C ₆ H ₅	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	188—9	(146)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	222	(146)
C ₆ H ₅	H	1-C ₁₀ H ₇	219	(146)
1-C ₁₀ H ₇	H	C ₆ H ₅	261	(146)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	1-C ₁₀ H ₇	217	(146)
1-C ₁₀ H ₇	H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	268	(146)
H	H	(CH ₃) ₂ C=N	216—7	(304)
H	H	(CH ₂) ₅ C=N	216—9	(304)
H	H	C ₆ H ₅ CH=N	246—246.5	(304)
H	H	C ₆ H ₅ NH	127	(153)
4-phenyl-5-methylimino-1,3,4-thiadiazolidine-2-thione (?)			142	(146)
4-p-tolyl-5-methylimino-1,3,4-thiadiazolidine-2-thione (?)			174—5	(146)
3,4-dinaphthyl-5-methylimino-1,3,4-thiadiazolidine-2-thione (?)			183	(146)

¹ Method B (see Section VII₇).

4-substituted thiosemicarbazides (CXIIIa, $R_1=H$) yield 5-(R_2 -amino)- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones (CXVa, $R_1=H$, R_2 =hydrocarbon residue) and 1 substituted thiosemicarbazides the 3 R_1 -5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones (CXVa, R_1 =hydrocarbon residue, $R_2=H$). The reaction occurs more readily when the 1-position of the thiosemicarbazide is free ($R_1=H$) or when a positive group, such as methyl or ethyl, is substituted here so that the basic character of the thiosemicarbazide is retained (146). 1-phenylthiosemicarbazide, for instance, does not react with carbon disulfide even at 190° C; the reaction has to be carried out under pressure to obtain the 3-phenyl-5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thione. 4-Phenylthiosemicarbazide, on the other hand reacts very quickly with carbon disulfide on refluxing in alcoholic potassium hydroxide.

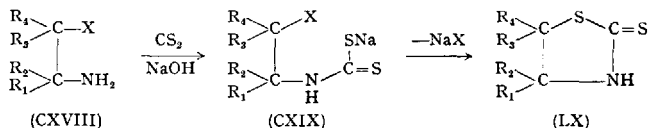
As was mentioned in Section I.8, thiocarbohydrazide reacts with carbon disulfide to give 4-amino-1,2,4-triazolidine-3,5-dithione (LIV) with liberation of hydrogen sulfide. Phenylthiocarbohydrazide, however, forms an exception to this rule and gives 5-phenylhydrazino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thione (CXVa, $R_1=H$, $R_2=C_6H_5NH$) (153).

The hydrazones of thiocarbohydrazides also react in this manner (304). The 5-amino- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones, which may be prepared from thiosemicarbazides and carbon disulfide, are listed in Table 19. The preparation of these compounds from dithiocarbamic acid esters and isothiocyanates in basic medium is discussed in Section VII.7. It must be pointed out that the numbering of the substituents in GUHA's paper (146) is not always very clear so that, for the last three substances in Table 19, there is some doubt about the position of the substituents.

IV. Halo amines and unsaturated amines

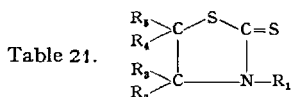
1. 2-halo amines

Thiazolidine-2-thiones (LX) may, according to the reaction conditions and the substituents, be prepared from 2-amino alcohols (method A, Section II.4) (81, 116, 172, 219, 247, 294, 331, 348). These products are prepared more easily though by the reaction of carbon disulfide with 2-halo amines (CXVIII, X = halogen) in basic medium where they are the sole products (method B₁) (127, 128, 130, 163, 333, 384, 385).



This reaction may be considered as an intramolecular S-alkylation of the 2-halo dithiocarbamic acid (CXIX). Indeed, replacing the 2-halo

X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Mp. °C	Ref.
O	H	H	H	H	H	H	130	(382)
O	H	H	H	H	CH ₃	H	140	(382)
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	212-3	(118, 135, 292, 382)
O	H	H	H	(CH ₂) ₄	H	H	119-121	(259)
S	H	H	H	H	H	H	132	(129)
							129-131	(154)
S	H	H	H	H	CH ₃	H	131	(242, 295)
S	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	180	(202)



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Me- thod ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	H	H	A	105-6	(81, 219, 331, 337)
					B ₁	106-7	(127, 128)
					B ₂		(174, 315)
					C	106-7	(82, 133, 336)
H	CH ₃	H	H	H	B ₁	98.5-99	(130)
					C	98.5-99	(82, 130)
H	H	H	CH ₃	H	A	94	(292)
					B ₁	82	(163)
					B ₁	88-9	(130)
					B ₂		(148)
					C	91-91.5	(82)
H	C ₂ H ₅	H	H	H	A	53-4	(292)
					C	48.8-	(82)
						49.4	
H	CH ₃	H	CH ₃	H	B ₁	58	(333)
H	CH ₃	CH ₃	H	H	A	116-	(292)
						117.5	
					C	117.8-	(82)
						118.3 ²	
						93.4-	(82)
						93.8 ²	
H	H	(CH ₂) ₄		H	B ₁	102-3	(384)
					(cis)		
					C	173-4	(384)
					(trans)		
H	H	C ₂ H ₅ OOCC	CH ₃	CH ₃	C	100-1	(157)
					D	101-2	
H	C ₆ H ₅	H	H	H	B ₁	191	(128)
H	H	H	C ₆ H ₅	H	A	169	(348)
					B ₁	169-	(385)
					B ₁	170	
H	H	H	3,4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	H	A	159-	(348)
						160	
CH ₃	H	H	H	H	A	68-9	(23)
n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	A	Bp ₁₀ -4	(23)
						90-95	
i-C ₆ H ₁₁	H	H	H	H	H	Bp ₁₂	(35)
						155-7	
CH ₃	H	(CH ₂) ₄		H	B ₁	78-80	(384)
					(cis)		
C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	H	H	C	131.2 to	(133)
						131.9	(133)
C ₆ H ₅	H	H	H	H	D	133-4	(390)
						128.5-	(133)
						129.3	
m-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	H	H	D	128-9	(390)
					E	129	(378)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	H	H	D	126.5-	(390)
						127	
					E	126	(378)

Table 21 (continued)

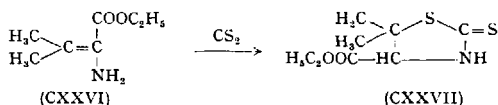
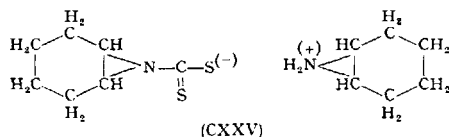
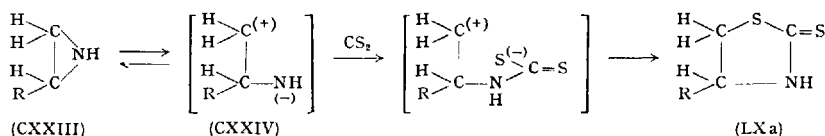
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Method ¹	Mp. °C	Ref.
o-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	H	H	D	135.5—136	(390)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	H	H	E	136	(120)
					D	120.5—121	(390)
p-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	H	H	H	H	E	120—1	(115)
1-C ₁₀ H ₇	H	H	H	H	E	101—2	(115)
H	CH ₃	C ₂ H ₅	=CH ₂		F	97—8	(158)
H	CH ₃	C ₂ H ₅	=CHC ₂ H ₅		F	59—60	(158)
H	CH ₃	C ₂ H ₅	=CHC(OH)(CH ₃) ₂		F	173—4	(158)
H	CH ₃	C ₂ H ₅	=CHC(OH)(C ₆ H ₅) ₂		F	163—4	(158)
i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	=CH ₂		F	43	(23)
n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	=CH ₂		F	Bp _{0.5} : 140—2	(23)
cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	H	=CH ₂		F	60—70	(23)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	=CH ₂		F	Bp _{0.075} : 165—175	(23)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	OH	=CHC ₆ H ₅		G	127	(184)
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	OH	=CHC ₆ H ₅		G	155	(184)
C ₆ H ₅ CH ₂	=CH ₂		=CHC ₆ H ₅		G	140	(184)
H	CH ₃	OH	HO(CH ₂) ₂	H	G	138—9	(257)
H	CH ₃	OH	CH ₃ COO(CH ₂) ₂	H	G	105	(257)
CH ₃	C ₆ H ₅	OH	H	H	G	131	(160)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OH	CH ₃	CH ₃	G	175—7	(160)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	H	H	H	H	H	186—7	(160)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	OH	H	H	G		(210)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	OH	Cl(CH ₂) ₂	H	G	140	(363)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	O(CH ₂) ₂		H	G	172—3	(363)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	OH	CH ₃ COO(CH ₂) ₂	CH ₃	G	226	(160)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	O(CH ₂) ₂		CH ₃	G	180	(160)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	C ₆ H ₅	OH	CH ₃	CH ₃	G	237	(160)
2-methyl-4-hydroxy-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	OH	HO(CH ₂) ₂	H	G		(161)
2-methyl-4-hydroxy-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	O(CH ₂) ₂		H	G	207—8	(161)

¹ Method A: 2-amino alcohol and CS₂ (Section II₁). B₁: 2-halo amine and CS₂ (Section IV₁). B₂: 2-sulfato amine and CS₂ (Section IV₁). C: ethyleneimine (α,β -unsaturated amines) and CS₂ (Section IV₃). D: 2-amino thioles and CS₂ (Section III₁). E: 2-iminothiazolidines and CS₂ (Section III₁). F: β,γ -unsaturated amine and CS₂ (Section IV₄). G: amines, CS₂ and α -halo ketones (Section IV₂). H: amines, CS₂ and 1,2-dihalo alkanes (Section VI₃).

² dimorphisme.

3. Ethylene imines (or α , β -unsaturated amines)

This reaction, which also yields thiazolidine-2-thiones (33, 82, 130, 133, 326, 384) (method C, Table 21), is not really different from the one with 2-halo amines. From these, ethylene imines (CXXIII) may always be obtained. With substituted ethylene imines the ring is opened at the primary carbon atom (CXXIV) (82).

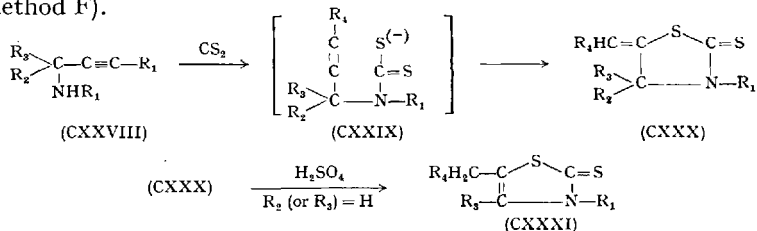


7-azabicyclo(4.1.0)heptane (1,2-iminocyclohexane) with carbon disulfide yields (CXXV) as intermediate which changes thermally to *trans*-perhydrobenzothiazole-2-thione (384). The corresponding *cis*-derivative, on the other hand, is made from *trans*-2-chlorocyclohexylamine.

α , β -unsaturated amines cyclize with carbon disulfide to thiazolidine-2-thiones. An example of this reaction is the synthesis of 4-ethoxycarbonyl-5,5-dimethylthiazolidine-2-thione (CXXVII) from α -amino- β , β -(dimethyl)ethyl acrylate (CXXVI) and carbon disulfide (157).

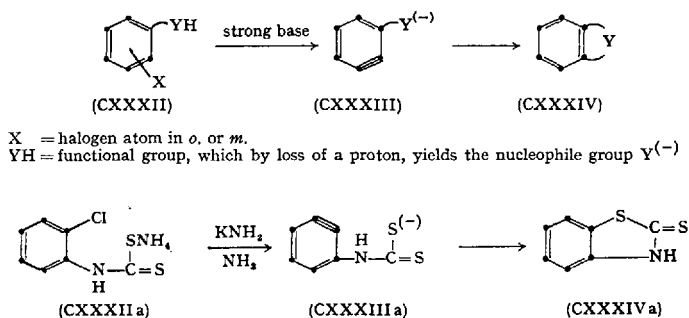
4. β , γ -unsaturated amines (3-amino alkynes)

This reaction is very similar to the two mentioned previously. BATTY and WEEDON (23) and later HENNION and TEACH (158), found that 3-amino alkynes (CXXVIII) react with carbon disulfide to form unsaturated dithiocarbamic acids (CXXIX) which cyclize very readily and exothermally to 5-alkylidene thiazolidine-2-thiones (CXXX) (method F).



When R_2 or R_3 are hydrogen atoms, mineral acids cause migration of the double bond from the exocyclic to a cyclic position so that 5-alkyl- Δ_4 -thiazoline-2-thiones (CXXXI) are formed. See method B, Table 29. The proof of the structure of these compounds was given by BATTY and WEEDON (23) who synthesized them independently from N-alkyl amines, carbon disulfide and α -halo ketones. (See Section V.2.)

In this connection it is perhaps worthwhile to reconsider the synthesis of benzothiazoline-2-thiones. These substances can, as already mentioned, be made from *o*-nitrochlorobenzene with sodium hydrogen sulfide and carbon disulfide (method C). Starting from *o*- or *m*-halo anilines, benzothiazoline-2-thiones are also obtainable with carbon disulfide in strong alkali (55). The intermediate in this reaction is an "aryne" (CXXXIII).

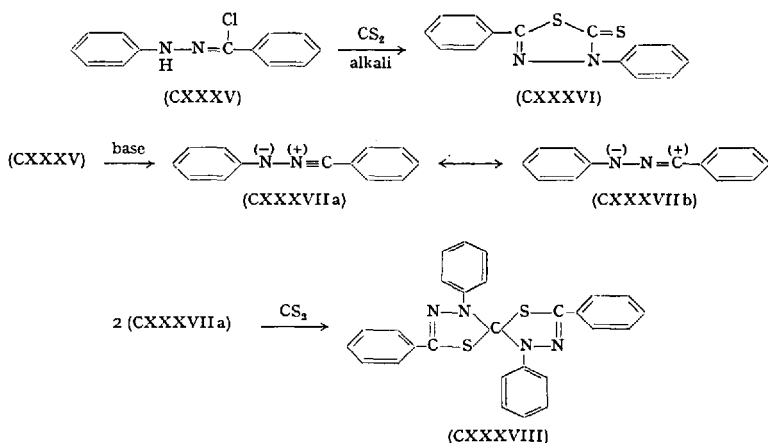


Most anions having their negative charge on a carbon, nitrogen or sulfur atom are efficient nucleophile reagents for "arynes". As a result halogenated aromatic rings (as aryne precursors) with an active nucleophile in a suitably placed side chain (CXXXII) yield cyclized products (CXXXIV) in strongly basic medium through intramolecular addition to the aryne structure (CXXXIII).

An example is the reaction of *o*-chloroaniline with carbon disulfide which yields successively (CXXXIIa), (CXXXIIIa) and benzothiazoline-2-thione (CXXXIVa).

5. N- α -halo benzylidene-N'-phenyl hydrazines (and 1,3 dipolar systems)

N- α -Halo benzylidene-N'-phenylhydrazines (CXXXV) (as variants of 2-halo amines) react with carbon disulfide in alkali to give 3,5-diaryl- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones (CXXXVI) (53, 126) (method C, Table 18).



This reaction is in fact a 1,3-dipolar addition of the dipolarophile carbon disulfide to a nitrilo imine (CXXXVIIa, b) of which (CXXXV) is a precursor.

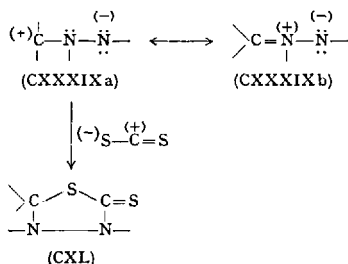
A review of such additions reactions can be found in the recent very interesting publications of HUISGEN and co-workers (see Centenary lecture on 1,3-dipolar cyclo-additions) (175).

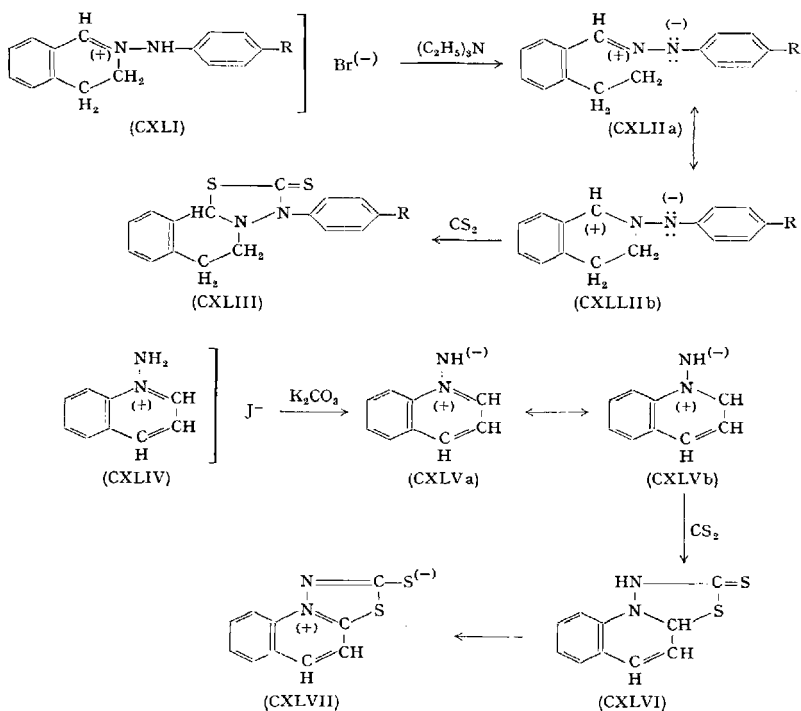
According to HUISGEN (175, p. 361) carbon disulfide adds to diphenyl-nitrilimine twice, i.e. successively to the two double bonds, with formation of a heterocyclic spiro compound (CXXXVIII).

Similar additions are also known to occur with azomethine imines (CXXXIXa, b) and give rise to 1,3,4-thiadiazolidine-2-thiones (CXL).

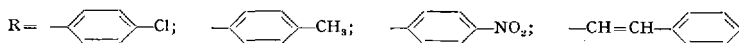
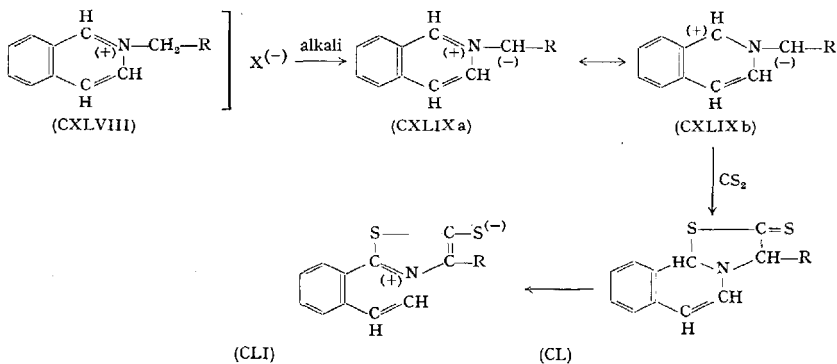
The reaction of carbon disulfide with the azomethine imines (CXLII a, b) of the 3,4-dihydroisoquinolines (CXLI, $\text{R}=\text{Cl}$ or NO_2) takes place with 91 % yield of (CXLIII) (175, 176). 1-Quinolinimine (CXLVa, b) also react very readily with yields of the order of 80 % (175).

The addition product which is first formed, 2,3a-dihydro-1H-1,3,4-thiadiazolo[3,2-a]quinoline-2-thione (CXLVI), undergoes a redox-reaction with formation of the meso-ionic compound (CXLVII).



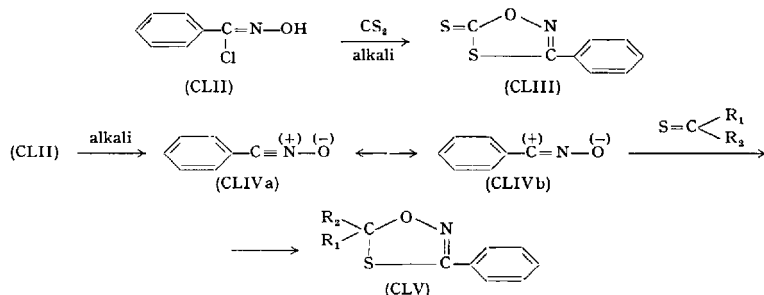


Similar 1,3-dipolar additions have been observed recently in the reaction of carbon disulfide with N-benzyl isoquinolinium salts (CXLVIII) in basic medium (228). The dipolarophile carbon disulfide also adds readily to these azomethinyldes (CXLIXa, b) and, via the 3-(R)-2,3-dihydro-11H-thiazolo[2,3-a]isoquinoline-2-thiones (CL), the meso-ionic compound (CLI) is formed by a redox-reaction.

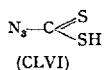


According to FUSKO and MUSANTE (126) *N*- α -halobenzylidene hydroxylamine (CLII) also reacts with carbon disulfide in alkaline medium. The 3-phenyl-1,4,2-oxathiazole-5-thione (CLIII) which is formed though, decomposes into phenyl isothiocyanate and carbonyl sulfide.

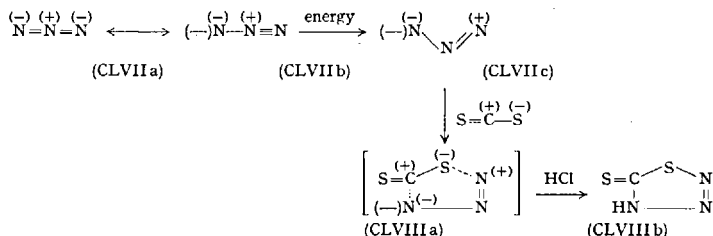
1,3-Dipolar additions of C=S double bonds to nitrile oxides (CLIVa, b) have been described by HUISGEN and co-workers (177) and lead to (CLV) with ring closure.



The reaction of carbon disulfide with sodium azide may also be considered as a 1,3-dipolar cyclo-addition. LIEBER (235, 238) has shown that the product of this reaction is Δ_2 -1,2,3,4-thiatriazoline-5-thione (CLVIIIb) rather than an azidodithiocarbonate (CLVI) as was thought earlier (12).



This is in fact a nucleophilic attack of the activated azide ion (CLVIIa, b, c) on the electron deficient carbon atom of carbon disulfide. Through ring closure the thiatriazoline ring is formed with electron donation to the electron deficient nitrogen atom of the azido-part.



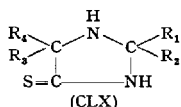
V. α -Amino carboxylic acid derivatives

1. α -amino nitriles

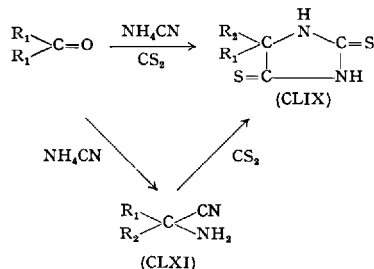
In order to find a simple preparation of imidazolidine-2,4-dithiones (CLIX), BUCHERER and LIEB (48) in 1934 tried to react aldehydes and ketones with sodium cyanide and carbon disulfide. However, they did

not succeed in isolating any well-defined products. From cyclohexanone cyanohydrin, carbon disulfide and 25 % ammonia in ethanol a product (A) with m.p. 225°C was isolated; without solvent a product (B) with m.p. $261-5^{\circ}\text{C}$ was formed. The latter shows many points of similarity with 1,3-diazaspiro[4,5]-decane-2,4-dithione (5,5-pentamethylene imidazolidine-2,4-dithione) (CLIX, $R_1+R_2=-(\text{CH}_2)_5-$) which was later synthesized by CARRINGTON (75). When the reaction is carried out with gaseous ammonia, two products are formed, one with a m.p. of 223°C (A) and one with a m.p. of 195°C (C).

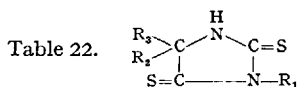
Acetone cyanohydrin, carbon disulfide and aqueous ammonia yield a product (D) with melting point $154-5^{\circ}\text{C}$ while, with gaseous ammonia, together with (D) another product (E) with m.p. 297°C is formed. CHRISTIAN (80) has repeated the reaction with aqueous ammonia, carbon disulfide and acetone cyanohydrin. He obtained a product with m.p. $153-4^{\circ}\text{C}$ which he identified as 2,2,5,5-tetramethylimidazolidine-4-thione (CLX, $R_1=R_2=R_3=R_4=\text{CH}_3$ i.e. product D). It seems likely therefore that product (A) is 2,2,5,5-dipentamethyleneimidazolidine-4-thione (CLX, $R_1+R_2=R_3+R_4=-(\text{CH}_2)_5-$).



The reaction of carbon disulfide with α -amino nitriles (CLXI) was reinvestigated by JACOBSON (194, 195). He succeeded in preparing 5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dithione (CLIX, $R_1=R_2=\text{CH}_3$) from α -aminoisobutyronitrile. This was the starting point of a study by CARRINGTON (75) who synthesized a great variety of 5,5-dialkyl substituted imidazolidine-2,4-dithiones directly from carbon disulfide and α -amino nitriles or starting from ketones and ammonium cyanide (or alkali cyanide and ammonium chloride). These reactions, which are generally carried out with refluxing in aqueous alcohol, give very good yields. Derivatives of (CLX) were not observed among the reaction products.



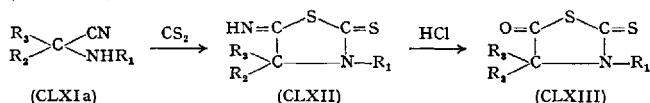
A listing of these compounds is given in Table 22.



R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
H	H	H	> 300	(89)
H	H	CH ₃	223	(94)
			224	(88)
H	H	i-C ₃ H ₇	232	(105)
H	H	CH ₃ CH=CH	231-4	(266)
H	H	n-C ₆ H ₁₃	133-4	(93)
H	H	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHC ₂ H ₅	258	(93)
H	H	C ₂ H ₅ OOC(CH ₂) ₄	199-200	(93)
H	H	C ₂ H ₅ OOC	193	(88, 90)
H	H	C ₆ H ₅	264-5	(88)
CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	acetylderiv.	(85)
			213°	
H	CH ₃	CH ₃	144	(75, 299)
			143	(194, 195)
H	C ₂ H ₅	CH ₃	147-8	(75)
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	155	(75)
H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	123-4	(75)
H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	225-6	(75)
H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	91-2	(75)
H	t-C ₄ H ₉	CH ₃	117-8	(75)
H	i-C ₆ H ₁₁	CH ₃	99	(75)
H	cyclo C ₆ H ₁₁	CH ₃	190	(75)
H	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	156	(75)
H	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	CH ₃	180	(75)
H	(CH ₂) ₄		242-3	(75)
H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₃		232	(75)
H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)		β form 217	(36)
H	(CH ₂) ₅		267	(75)
			261-5	(43, 80)
H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₄		184	(75)
			β form 194	(36)
H	CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₃		203	(75)
			β form 204	(36)
H	(CH ₂) ₆		242	(75)
H	CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂		172	(75)
H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂		197	(75)
H	CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂		230	(75)
			β form 233	(36)
H	(CH ₂) ₃ -C[CH ₃ , CH(CH ₃) ₂]CH ₂		209	(75)
H	(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂		255	(75)
			β form 253	(36)
H	CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)(CH ₂) ₂		β form 205	(36)
H	CH ₂ CH(C ₆ H ₅)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂		β form 184	(36)
H	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃		β form 177	(36)
H	CH ₂ CH(n-C ₃ H ₇)(CH ₂) ₃		β form 147	(36)
H	CH ₂ CH(i-C ₃ H ₇)(CH ₂) ₃		β form 202	(36)
H	CH ₂ CH(C ₆ H ₅)(CH ₂) ₃		β form 247	(36)
H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ CH(i-C ₃ H ₇)CH ₂		β form 215	(36)
H	CH ₂ C[(CH ₃) ₂]CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂		β form 218	(36)
H	CH(CH ₃)(CH ₂) ₅		β form 222	(36)
H	CH ₂ CH[(CH ₂) ₄]CH(CH ₂) ₂ (cis)		β form 242	(36)
	(from 2-decalone) (trans)		β form 260	(36)

In a patent JACOBSON (195) describes the reaction of carbon disulfide with α -(methylamino) isobutyronitrile, and gives the reaction product (m.p. 83.5–84.5° C) the structure of a 1,5,5-trimethylimidazolidine-2,4-dithione (CLIX).

CARRINGTON who repeated this work (76) though found that N-substituted α -amino nitriles (CLXIa) do not yield 1,5,5-trialkyl imidazolidine-2,4-dithiones (CLIX) with carbon disulfide but rather 3,4,4-trialkyl-5-imino thiazolidine-2-thiones (CLXII). On hydrolysis with dilute acid these are changed into 3,4,4-trialkyl thiazolidin-5-one-2-thiones (CLXIII).



The product with m.p. 83.5–84.5° C which JACOBSON isolated appears to have been 3,4,4-trialkyl thiazolidin-5-one-2-thione rather than 1,5,5-trimethylimidazolidine-2,4-dithione. The former can be synthesized independently from α -(methylamino) isobutyric acid and carbon disulfide (see also V.3). Other α -(methylamino) nitriles when refluxed with carbon disulfide, also yield 3,4,4-trialkyl-5-imino thiazolidine-2-thiones (CLXII) (listed in Table 23) which can be hydrolyzed

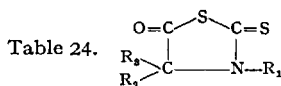
Table 23.

$$\begin{array}{c} \text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{S} \end{array} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \text{C} \quad \text{N}-\text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$$

R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
H	H	H	230	(89, 343)
H	CH ₃	H	233	(94)
			197 (HCl)	(88)
H	i-C ₃ H ₇	H	141–2	(105)
H	CH ₃ CH=CH	H	298–9	(266)
H	n-C ₆ H ₁₃	H	113	(93)
H	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHC ₂ H ₅	H	79	(93)
H	C ₂ H ₅ OOC(CH ₂) ₄	H	65	(93)
H	C ₆ H ₅	H	261–2	(88)
H	C ₂ H ₅ OOC	H	182–3	(88)
H	H ₂ NOC	H	239	(92)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	115–6	(76)
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	117	(76)
CH ₃	(CH ₂) ₅		125	(76)
CH ₃	CH(CH ₃)(CH ₂) ₄		146–7	(76)

(method A) to the corresponding 3,4,4-trialkyl thiazolidin-5-one-2-thiones (CLXIII) listed in Table 24.

Similar hydrolysis reactions have also been observed by other authors (85, 89, 94, 199) and applied to the preparation of several thiazolidin-5-one-2-thiones.

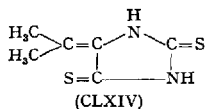


R ₁	R ₂	R ₃	Method ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	B	> 300	(89, 168)
H	CH ₃	H	B	128.5	(94)
H	i-C ₃ H ₇	H	A	101—2	(105)
			B	101	(105)
H	n-C ₄ H ₉	H	B	73—4	(105)
H	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHCH ₃	H	B	94	(105)
H	CH ₃ S(CH ₂) ₂	H	B	97	(105)
H	H ₂ NOC(CH ₂) ₂	H	B	143—5	(105)
H	H ₂ NOC	H	B	190	(105)
H	C ₆ H ₅ CH ₂	H	B	159—160	(29)
H	p-HOC ₆ H ₄ CH ₂	H	B	154	(105)
H	C ₆ H ₅	H	B	155—6	(29)
H	CH ₃	CH ₃	B	130—2	(105)
CH ₃	H	H	A	84	(85)
			C	84	(85)
C ₂ H ₅	H	H	A	63	(199)
i-C ₃ H ₇	H	H	A	104	(85)
cyclo C ₆ H ₁₁	H	H	A	114	(199)
n-C ₇ H ₁₅	H	H	A		(199)
			B		(199)
CH ₃	C ₆ H ₅	H	D	137	(121)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	A	85	(76)
			C	85	(76)
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	A	76	(76)
CH ₃		(CH ₂) ₅	A	85	(76)
CH ₃		CH(CH ₃)(CH ₂) ₄	A	110	(76)

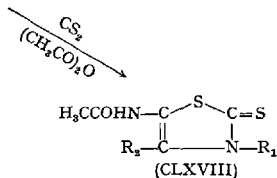
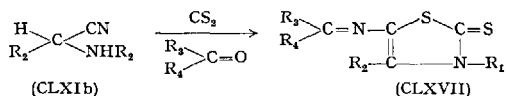
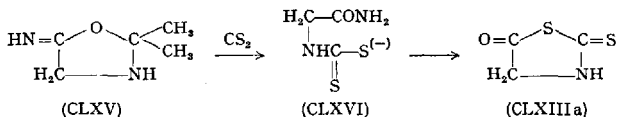
¹ Method A: α -amino nitriles, CS₂ followed by hydrolysis. B: α -amino amides and CS₂. C: α -amino carboxylic acids and CS₂. D: α -amino carboxylic acid esters and CS₂.

Independently from CARRINGTON, HEILBRON and COOK (88) discovered that α -aminonitriles cannot always be directly converted to the corresponding imidazolidine-2,4-dithiones (2,4-dithiohydantoines) with carbon disulfide. Their researches which, during the period 1947—1952, were especially directed to the synthesis of new types of penicillin, bore mainly on the preparation of thiazole compounds. They found that the reaction of α -amino nitriles with carbon disulfide generally yields thiazolidine compounds and that the formation of imidazolidine-2,4-dithiones is a secondary rearrangement reaction. In some instances, depending on the substituents of the α -amino nitrile, imidazolidine-2,4-dithiones are formed as by-products. In this way α -phenyl- α -amino-acetonitrile yields 4-phenyl-5-imino-thiazolidine-2-thione; on refluxing with alkali this changes to 5-phenylimidazolidine-2,4-dithione. From carbon disulfide and α -aminopropionitrile both 4-methyl-5-iminothiazolidine-2-thione and 5-methylimidazolidine-2,4-dithione are formed.

The reaction of aminoacetonitrile with carbon disulfide has been the object of intensive study (89) because slight alterations in reaction conditions can give rise to different products. The reaction of pure amino nitrile follows the reaction scheme already outlined and yields 5-iminothiazolidine-2-thione which reacts with alkali to imidazolidine-2,4-dithione. If the starting product is aminoacetonitrile sulfate the nature of the end product is largely dependent on the base which is used for neutralization. When sodium methylate is used and the reaction is carried out in acetone either the Schiff-base of 5-amino- Δ_4 -thiazoline-2-thione (CLXVII, $R_1=H$, $R_2=R_3=R_4=CH_3$) or a mixture of the SCHIFF's base and 5-isopropylideneimidazolidine-2,4-dithione (CLXIV) are formed according to whether acetone is present during the neutralization or added after neutralization.

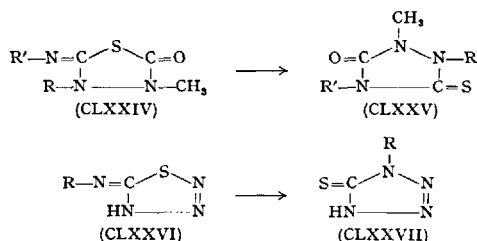


Neutralization with sodium ethylate, which is slower, yields (CLXV) as an intermediate which reacts with carbon disulfide to give the dithiocarbamic acid (CLXVI) which cyclizes to thiazolidin-5-one-2-thione (CLXIIIa) (see also Section V.2).



Condensation of α -amino nitriles, in the presence of other aldehydes or ketones, gives rise to the direct formation of 5-(alkylimino)- Δ_4 -thiazoline-2-thiones (CLXVII) (85, 266, 343) (Table 25). Similarly acetamido compounds (CLXVIII) (Table 26) are obtained, when the ring closure is carried out in acetic anhydride (85).

In the presence of phosphorus pentoxide and ethyl acetate, α -aminoacetonitrile and carbon disulfide give a good yield of 5-iminothiazolidine-2-thione (343).



The reactivity of the various α -amino nitriles towards carbon disulfide is a function of the alkyl substituents on the nitrogen atom and on the α -carbon atom (85). The data of Table 27 show that both types of alkyl substitution decrease the reaction rate and that the effect is additive.

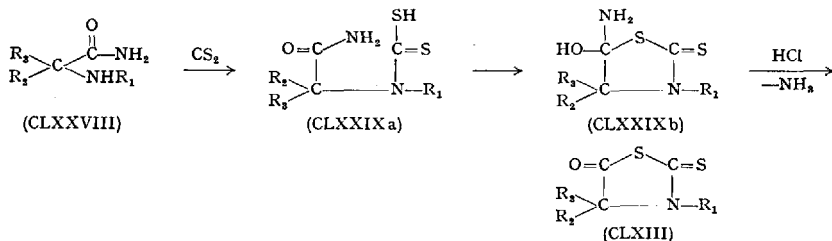
Table 27. Reaction rate of α -amino nitriles with carbon disulfide

$ \begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CN} \\ \diagdown \quad \\ \text{R}_2 \quad \text{NH}-\text{R}_1 \end{array} $			
R_1	R_2	R_3	Reaction rate ++++ very fast, +++ fast, ++ average, + slow, — no reaction,
H	H	H	++++
CH_3	H	H	++++
H	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	+++
CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	++
CH_3	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	+
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	H	+
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	H	—
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	H	—

Very voluminous, and especially branched substituents, such as α -(isopropylamino) valeronitrile and α -(isopropylamino) isovaleronitrile, in both positions make the reaction impossible.

2. α -amino carboxylic acid amides

The thiazolidin-5-one-2-thiones (CLXIII) which can be prepared by refluxing 5-imino thiazolidine-2-thiones (CLXII) with acids (method A), can also be obtained directly from carbon disulfide and α -amino carboxylic acid amides (CLXXVIII) (method B).



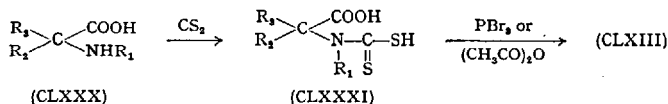
It was the school of COOK and HEILBRON (89, 94, 105) too which developed this ring closure reaction. These products are essential in the synthesis of special amino acids and peptides.

The various thiazolidin-5-one-2-thiones (CLXIII) which can be prepared by this method are listed in Table 24. The synthesis of thiazolidin-5-one-2-thione itself is protected by patent (168). The starting materials, i.e. the α -amino carboxylic acid amides (CLXXVIII), are usually obtained from the α -amino acids by esterification followed by treatment with ammonia to yield the amides (105). The latter are then reacted with carbon disulfide and the resulting α -carbamoyl dithiocarbamic acids (CLXXIXa) made to undergo ring closure via (CLXXIXb) to (CLXIII) by refluxing with hydrochloric acid. It is probable that the acid hydrolysis of the 5-imino thiazolidine-2-thiones also involves (CLXXIXb) as an intermediate.

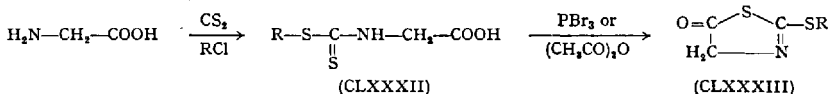
It is perhaps useful to point out that the α -amino carboxylic acid amides react in an entirely different manner than the β -amino carboxylic acid amides (see Section I.5). With the latter hydrogen sulfide is eliminated instead of ammonia.

3. α -amino carboxylic acids

α -Amino carboxylic acids (CLXXX) and carbon disulfide also yield thiazolidin-5-one-2-thiones (CLXIII) (method C). Generally though the ring closure reaction requires more drastic conditions and, after the α -carboxy dithiocarbamic acid (CLXXXI) is formed, a dehydrating agent such as phosphorus tribromide or acetic anhydride is added (11, 85, 86, 91) (see Table 24). In some instances condensation also occurs with simple refluxing in hydrochloric acid. An example of this is the formation of 3,4,4-trimethylthiazolidin-5-one-2-thione from the disodium N-methyl-N- α -(carboxyisopropyl) dithiocarbamate (76).

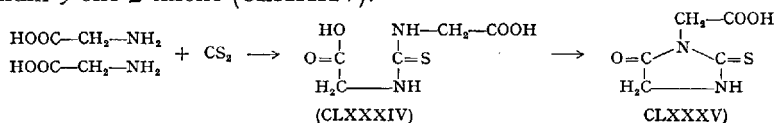


The reaction of aminoacetic acid with carbon disulfide has been much studied especially in the presence of various alkylating agents. S-alkyl dithiocarbamates (CLXXXII) are formed as intermediates. These are then converted to the 2-(alkylthio)- Δ_2 -thiazolin-5-one (CLXXXIII) by means of the classical dehydrating agents (224).



When the cyclization is carried out in the presence of an ortho ester such as ethyl orthoacetate or ethyl orthoformate, 4-(1-ethoxyethylidene) or 4-(1-ethoxypropylidene)-2-(alkylthio) thiazolidin-5-ones are formed which can be further converted to merocyanine dyes (11, 86, 91).

Using two moles of aminoacetic acid to each mole of carbon disulfide causes the reaction to follow a different path (355). N,N'-bis(carboxymethyl) thiourea (CLXXXIV) is formed which, on refluxing with hydrochloric acid, undergoes ring closure to the 1-(carboxymethyl)imidazolidin-5-one-2-thione (CLXXXV).



4. α -amino carboxylic acid esters

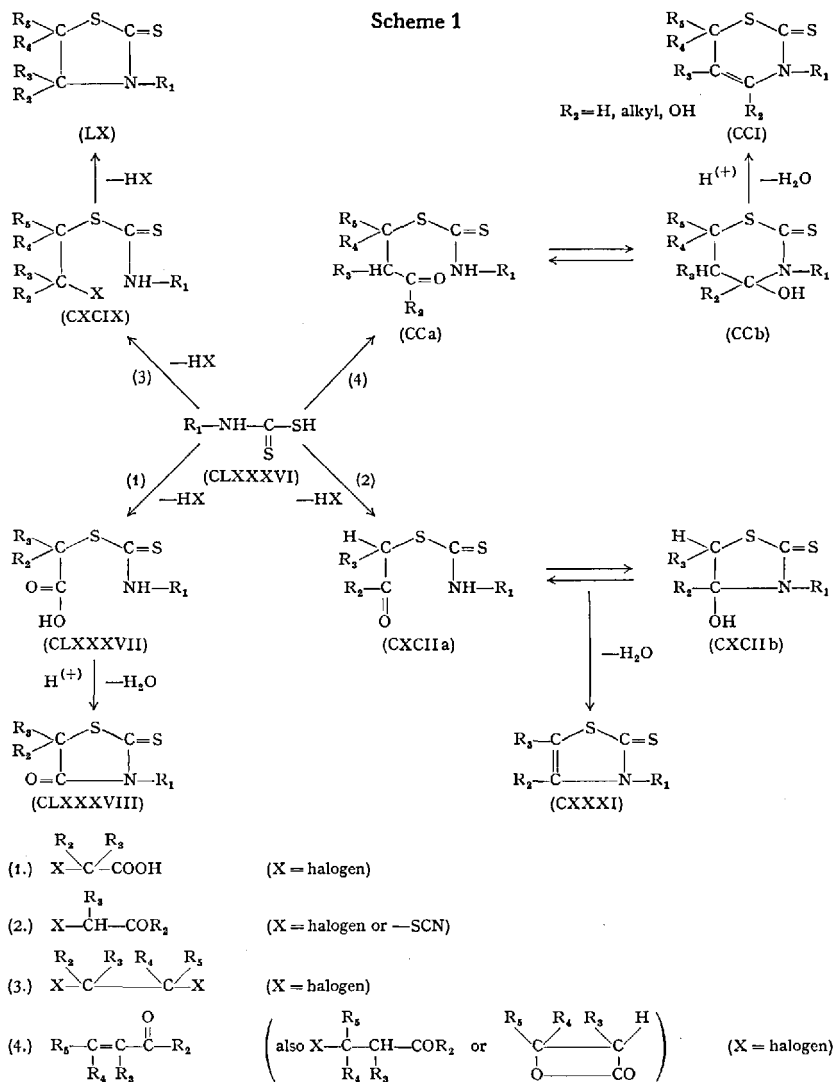
In order to obtain cyclization of an N- α -carboxy dithiocarbamic acid (CLXXXI) to the thiazolidin-5-one-2-thione (CLXIII), dehydrating agents are necessary. These same products may, however, be obtained by simply warming the α -amino carboxylic acid esters with carbon disulfide, especially when there is an aromatic ring attached to the α -carbon atom (method D). In this way α -(methylamino) phenylacetic acid and carbon disulfide yield 3-methyl-4-phenylthiazolidin-5-one-2-thione (121) (Table 24).

VI. Dithiocarbamic acids (carbon disulfide and an amine) with difunctional compounds

Under this heading are brought together the heterocyclic thioxo compounds which may be synthesized from an amine and carbon disulfide (dithiocarbamic acids) with a difunctional compound. Generally the dithiocarbamic acid (CLXXXVI) is prepared first and subsequently cyclized. However, this is not always necessary; in several instances the desired heterocyclic thioxo compound may be obtained from a mixture of the three reagents. These cyclization reactions are shown schematically in scheme 1.

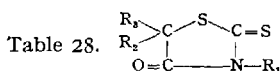
1. Dithiocarbamic acids and α -halo carboxylic acids (scheme 1₁)

Thiazolidin-4-one-2-thiones (CLXXXVIII), compounds which possess strong bactericidal and fungicidal properties, can be very simply prepared by reacting an α -halo carboxylic acid or its ester with dithiocarbamic acids (CLXXXVI) (35, 42, 170, 205, 285, 396). The N-alkyl-S- α -(carboxyalkyl) dithiocarbamic acid or ester (CLXXXVII) is first formed and the cyclization carried on by refluxing with strong acids (method A).



A synopsis of the various methods of synthesis and the properties and uses of these compounds has been published in Chemical Reviews (40).

Chloroacetic acid is frequently used in these preparations. The thiazolidin-4-one-2-thiones, formed in this way, still have an active methylene group. Difficultly separable substances may after reaction with an aldehyde be isolated as the benzylidene derivatives (205, 275). Thanks to their active methylene group, these thiazolidin-4-one-2-thiones are also useful intermediates in the synthesis of cyanine dyes.



R ₁	R ₂	R ₃	Method ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	A	166—7	(74,255,287)
CH ₃	H	H	A	168—168.5	(41)
C ₂ H ₅	H	H	A	72	(353)
				benzylidene	(170)
				comp. 149.5	
				—150.5	
(CH ₃) ₂ CHCH ₂	H	H	A	Bp ₁₂ 160	(262)
n-C ₆ H ₁₃	H	H	A	Bp ₂ 145	(111)
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃	H	H	A	—	(205)
HO(CH ₂) ₂	H	H	A	oil	(298)
HO(CH ₂) ₃	H	H	A	oil	(298)
HO(CH ₂) ₄	H	H	A	oil	(298)
H ₃ CO(CH ₂) ₂	H	H	A	Bp ₂₀	(77)
				155—60	
HOOCCH ₃	H	H	A	148	(38,227,353)
C ₂ H ₅ OOCCH ₂	H	H	A	58	(227, 353)
			B	58—58.5	(170)
HOOC(CH ₂) ₂	H	H	A	—	(38)
HOOCCH(CH ₃)	H	H	A	—	(38)
HOOC(CH ₂) ₂ CHCOOH	H	H	A	—	(38)
(CH ₃) ₂ CHCHCOOC ₂ H ₅ (dl)	H	H	A	50—3	(396)
C ₆ H ₅ CH ₂ CHCOOH (dl)	H	H	A	170—3	(396)
p-HOC ₆ H ₄ CH ₂ CHCOOC ₂ H ₅ (dl)	H	H	A	135	(396)
HO ₃ S(CH ₂) ₂	H	H	A	—	(38)
H	CH ₃	H	A	123—123.5	(170)
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	A	Bp ₁₀ 122—4	(35)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	A	83	(8, 275, 353)
			B	82—83	(170)
C ₆ H ₅ CH(CH ₃)	H	H	B	195—7	(204)
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂	H	H	A	—	(205)
o-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	122—3	(42)
m-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	63—4	(42)
p-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	74—5	(42)
p-FC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	64.5—65	(42)
o-ClC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	87.5—88	(42)
p-ClC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	88—9	(42)
p-BrC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	96—7	(42)
p-IC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	122—3	(42)
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H	H	A	103—4	(42)
3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H	H	A	106	(42)
p-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	B	145	(42)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	99.5	(42)
o-CH ₃ SC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	191—2	(42)
p-H ₂ NO ₂ SC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	A	164	(353)
p-ClC ₆ H ₄ (CH ₂) ₂	H	H	A	108—9	(42)
3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃ (CH ₂) ₂	H	H	A	154	(51)
3,4-(OCH ₂ O) ₂ C ₆ H ₃ (CH ₂) ₂	H	H	A	126	(51)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	A	145	(285)
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₅	H	A	65	(285)
C ₆ H ₅ CH ₂	n-C ₃ H ₇	H	A	140	(285)
C ₆ H ₅ CH ₂	n-C ₄ H ₉	H	A	169	(285)
o-ClC ₆ H ₄ CH ₂	n-C ₄ H ₉	H	A	142	(285)
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	H	A	234	(285)

Table 28 (continued)

R ₁	R ₂	R ₃	Method ¹	Mp. °C	Ref.
m-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	C ₆ H ₅	H	A	140	(285)
C ₆ H ₅ CH ₂	o-ClC ₆ H ₄	H	A	112	(285)
camphanyl (C ₁₀ H ₁₇)	H	H	A	oil	(134)
2-benzothiazolylmethyl	H	H	A	122	(395)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	H	H	A	187	(160)
C ₆ H ₅	H	H	A	188	(35)
				193-4	(170, 353)
			B	193-4	(170)
o-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	A	101	(9)
				113-4	(156, 170)
			B	112-3	(170)
m-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	A	148	(8, 156)
			B	147.5-148	(170)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	A	160	(9, 156, 353)
			B	153-4	(170)
2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	H	A	oil	(9, 155)
2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	H	A	135-6	(42, 155)
2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	H	A	161-3	(42)
2,4,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	H	H	A	oil	(155, 205)
m-FC ₆ H ₄	H	H	B	176-7	(42)
p-FC ₆ H ₄	H	H	B	166-167.5	(42)
o-ClC ₆ H ₄	H	H	A	116.5-117.5	(42)
m-ClC ₆ H ₄	H	H	A	160.5-161	(42)
p-ClC ₆ H ₄	H	H	A	128-9	(41, 264)
o-BrC ₆ H ₄	H	H	A	136-7	(42)
m-BrC ₆ H ₄	H	H	A	178-9	(42)
p-BrC ₆ H ₄	H	H	B	164-5	(170)
p-IC ₆ H ₄	H	H	A	163	(42)
2-CH ₃ -3-ClC ₆ H ₃	H	H	A	121-2	(42)
2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃	H	H	A	145-6	(42)
2-CH ₃ -4-BrC ₆ H ₃	H	H	A	135-6	(42)
2-Br-4-CH ₃ C ₆ H ₃	H	H	A	118-9	(42)
2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	A	152-3	(42)
o-HOC ₆ H ₄	H	H	A	160-185	(9)
m-HOC ₆ H ₄	H	H	A	188	(353)
o-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	A	—	(155)
			B	142.5-143	(170)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	A	153	(10, 155, 353)
			B	155.5-6	(170)
p-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	H	H	A	180-8	(372)
p-O ₂ NC ₆ H ₄	H	H	A	—	(264)
2-OH-5-O ₂ NC ₆ H ₃	H	H	A	225-6	(42)
p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	H	H	B	211-3	(201)
p-CH ₃ CONHC ₆ H ₄	H	H	B	> 240	(335)
o-HOOC ₆ H ₄	H	H	A	122	(284)
m-HOOC ₆ H ₄	H	H	A	269-270	(42)
p-HOOC ₆ H ₄	H	H	A	120-130	(396)
				(not purified)	
			B	268-270	(37, 38)
p-C ₂ H ₅ OOCC ₆ H ₄	H	H	A	122	(396)
3-OH-4-HOOC ₆ H ₃	H	H	A	117	(204, 284, 396)
3-HOOC-4-HOC ₆ H ₃	H	H	B	—	(38)
3-OH-4-C ₂ H ₅ OOCC ₆ H ₃	H	H	A	161-3	(396)
p-CH ₃ COCC ₆ H ₄	H	H	A	147-8	(42)

Table 28 (continued)

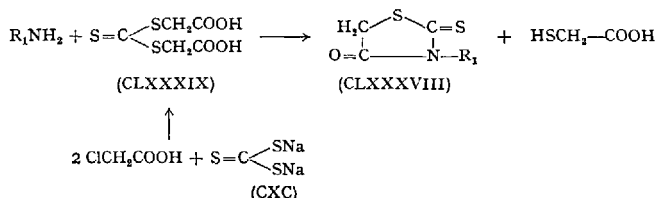
R ₁	R ₂	R ₃	Method ¹	Mp. °C	Ref.
p-HO ₂ SC ₆ H ₄	H	H	B	> 300	(38)
2,5-(HO ₂ S) ₂ C ₆ H ₃	H	H	B	—	(38)
p-H ₂ NO ₂ SC ₆ H ₄	H	H	A	> 240	(42)
				259	(352, 353)
1-C ₁₀ H ₇	H	H	A	168	(353, 372)
2-C ₁₀ H ₇	H	H	A	180—190	(372)
C ₆ H ₅	CH ₃	H	A	117	(285)
			B	116—7	(170)
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	A	116	(35)
o-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	A	180	(285)
m-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	A	124	(285)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	A	196	(285)
o-ClC ₆ H ₄	CH ₃	H	A	152	(285)
m-ClC ₆ H ₄	CH ₃	H	A	108	(285)
p-BrC ₆ H ₄	CH ₃	H	A	145	(285)
2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	H	A	132	(285)
o-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	H	A	137	(285)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	H	A	178	(285)
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	A	85	(285)
o-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H	A	102	(285)
m-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H	A	118	(285)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H	A	93	(285)
o-ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H	A	152	(285)
m-ClC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H	A	110	(285)
p-BrC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H	A	92	(285)
2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	H	A	134	(285)
o-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H	A	125	(285)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	H	A	93	(285)
C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	H	A	88	(285)
o-CH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	H	A	170	(285)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	H	A	97	(285)
p-ClC ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	H	A	106	(285)
p-BrC ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	H	A	104	(285)
o-CH ₃ OC ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	H	A	91	(285)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	n-C ₄ H ₉	H	A	92	(285)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	A	150	(285)
o-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	A	169	(285)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	A	179	(285)
o-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	A	151	(285)
m-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	A	220	(285)
p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	A	138	(285)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	A	132	(285)
C ₆ H ₅	o-ClC ₆ H ₄	H	A	160	(285)
o-CH ₃ C ₆ H ₄	o-ClC ₆ H ₄	H	A	186	(285)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	o-ClC ₆ H ₄	H	A	118	(285)
o-ClC ₆ H ₄	o-ClC ₆ H ₄	H	A	110	(285)
m-ClC ₆ H ₄	o-ClC ₆ H ₄	H	A	122	(285)
p-ClC ₆ H ₄	o-ClC ₆ H ₄	H	A	180	(285)
2-furfuryl	H	H	A	73—4	(42)
2-thienyl	H	H	A	94.5—5	(42)
5-chloro-2-thienyl	H	H	A	92.5—93.5	(42)
2-thiazolyl	H	H	A	130	(221, 222)
2-methyl-6-benzothiazolyl	H	H	A	202	(395)

Table 28 (continued)

R_1	R_2	R_3	Method ¹	Mp. °C	Ref.
2-methyl-5-benzothiazolyl	H	H	A	236	(395)
2-pyridyl	H	H	A	77	(221, 222)
3-pyridyl	H	H	A	156–177	(222)
4-pyridyl	H	H	A	162–4	(221, 222)
6-methyl-2-pyridyl	H	H	A	146–8	(221, 222)
3-quinolyl	H	H	A	228	(221, 222)

¹ Method A: Dithiocarbamic acid and α -halo carboxylic acid (ester). B: Amines and bis-(carboxymethyl) trithiocarbonate.

Sometimes a slightly different method is used (method B). The amine is then reacted directly with the bis-(carboxymethyl) trithiocarbonate (CLXXXIX). On the whole though the same reagents are effectively used since (CLXXXIX) is formed from chloroacetic acid and sodium trithiocarbonate (CXC) (169).



The many thiazolidin-4-one-2-thiones which can be synthesized by these two methods are listed in Table 28.

2. Dithiocarbamic acids and α -halo ketones (scheme 1₂)

As was mentioned in Section IV.4, Δ_4 -thiazoline-2-thiones (CXXXI) can be synthesized by the isomerization of 5-alkylidene thiazolidine-2-thiones (method B). A simpler route of preparing these compounds is the reaction of α -chloro ketones with dithiocarbamic acids (23, 35, 142, 184, 249, 250, 257, 325, 363) (method A₁).

This method has been developed especially by workers in the rubber industry (249) since many of these products are important vulcanization accelerators. The use of halo acetyl acetic acid esters, halo diketones or halo pyruvic acid esters allows thiazoline-2-thiones to be prepared with carbonyl or carboxyl substitution. These are also useful vulcanization accelerators (99, 101, 102, 103).

MATHES (250) has worked out a slightly altered method (method A₂) which consists in reacting the dithiocarbamic acids with α -thiocyanato ketones (CXCI) instead of α -halo ketones (see also Section II.3). This

Table 29.
$$\begin{array}{c} \text{R}_2-\text{C}-\text{S}-\text{C}=\text{S} \\ || \quad | \\ \text{R}_2-\text{C}-\text{N}-\text{R}_1 \end{array}$$

R ₁	R ₂	R ₃	Me- thod ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	A ₁		(249)
H	H	CH ₃	A ₂		(250)
H	CH ₃	H	A ₂		(250)
			A ₁	82-4	(249)
			A ₁	88-88.5	(49, 256)
			A ₁	87	(232)
H	C ₂ H ₅	H	A ₁	87-87.5	(49, 250)
			A ₂		
H	H	i-C ₃ H ₇	A ₂		(250)
H	HOOC	H		253-4	(103)
H	C ₂ H ₅ OOC	H	A ₁	131-2	(103)
H	C ₂ H ₅ OOCCH ₂	H	A ₁	150 ²	(232)
			A ₁	141 ²	(256)
H	H	C ₆ H ₅	A ₂		(250)
H	C ₆ H ₅	H	A ₁	160-2	(249)
			A ₁	170	(232)
H	p-CH ₂ C ₆ H ₄	H			(249)
H	CH ₃	CH ₃	A ₁	159-162	(249)
			A ₁	163.5-	(49)
				163.8	
			A ₂	162-4	(250)
H	CH ₃	C ₂ H ₅	A ₁	62-4	(249)
H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	A ₂		(250)
H	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	A ₂		(250)
H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	A ₂		(250)
H	CH ₂ =CH-CH ₂	C ₂ H ₅	A ₂		(250)
H	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	A ₂		(250)
H		(CH ₂) ₃	A ₂		(250)
H		(CH ₂) ₄	A ₁		(249)
H	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	A ₂	175-6	(249, 325)
H	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	C ₂ H ₅	A ₂		(250)
H	CH ₃	HO(CH ₂) ₂	A ₁	157	(257)
H	CH ₃	CH ₃ COO(CH ₂) ₂	A ₁	105	(257)
H	CH ₃	CH ₃ CO	A ₁	210-1	(101)
H	CH ₃	COOH		211-2	(101)
H	CH ₃	CH ₃ OOC	A ₁	179-180	(101, 249)
H	CH ₃	C ₂ H ₅ OOC	A ₁	151-2	(101, 249)
H	CH ₃	n-C ₄ H ₉ OOC	A ₁	113	(99)
H	CH ₃	C ₆ H ₅	A ₂		(250)
H	2-C ₁₀ H ₇	CH ₃	A ₂		(250)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	A ₁		(249)
i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	A ₁	68-9	(23)
HOOCCH ₂	CH ₃	H	A ₁	198-9	(142)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₂	H	C	127	(371)
i-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H	A ₁	83	(35)
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	H	A ₁	101	(338)
			C	101	(371)
i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	A ₁	84-5	(23)
			B	84-6	(23)
n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	B	42-4	(23)
cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	A ₁	104	(23)
			B	104	(23)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	B	111	(23)

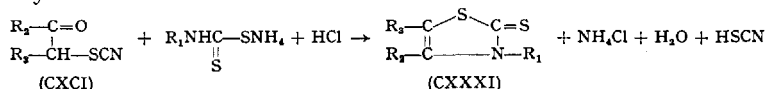
Table 29 (continued)

R ₁	R ₂	R ₃	Method ¹	Mp. °C	Ref.
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₂ =CH		95	(184)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	C	116	(371)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	Cl(CH ₂) ₂	A ₁	81	(184)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃ COO(CH ₂) ₂	A ₁	88	(338)
i-C ₃ H ₇	CH ₃	2-(2-thioxo-3-isopropyl-4-methyl-Δ ₄ -5-thiazoliny)ethyl	B	127	(23)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	H	A ₁	286-8 HCl	(210)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	C ₆ H ₅	H	A ₁		(210)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	Cl(CH ₂) ₂	A ₁	177	(363)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	HO(CH ₂) ₂	A ₁	238	(161, 162)
2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl	C ₆ H ₅	HO(CH ₂) ₂	A ₁	205-6	(210)
2-methyl-4-hydroxy-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	HO(CH ₂) ₂	A ₁	213	(161)
2-methyl-4-hydroxy-5-pyrimidinylmethyl	CH ₃	CH ₃ COO(CH ₂) ₂	A ₁	185-6	(338)

¹ Method A₁: dithiocarbamic acids and α-halo ketones. A₂: dithiocarbamic acids and α-thiocyanato ketones. B: isomerisation of 5-alkylidene thiazolidine-2-thiones. C: 2-(arylimino)thiazolidines and CS₂.

² Probably this product is identical with 4-methyl-5-ethoxycarbonyl-Δ₄-thiazoline-2-thione. The starting material was CH₃COCHCOOC₂H₅ and not ClCH₂COCH₂COOC₂H₅.

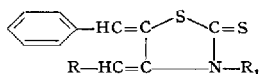
method avoids the use of very corrosive products which are also powerful lachrymators.



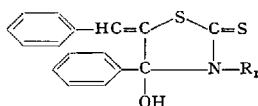
An entire series of Δ₄-thiazoline-2-thiones has been synthesized by this method. Unfortunately the physical properties of these substances have not been given (Table 29).

The intermediates of the reaction of dithiocarbamic acids with α-halo ketones, the 4-hydroxy thiazolidine-2-thiones (CXCIIb), can sometimes be isolated (184, 257, 363). On treatment with acid these split off water and are converted into Δ₄-thiazoline-2-thiones. However, when there is no hydrogen on the C₅ carbon atom, as with the thiazolidine-2-thione obtained from α-bromobenzylideneacetone, the elimination of water involves the hydrogen atom of the 4-alkyl group so that 4-alkylidene-5-benzylidene thiazolidine-2-thiones (CXCIII) are formed. If, in (CXCIIb), R₂ is an aromatic group as in the thiazolidine-2-thione obtained from

α -bromobenzylidene acetophenone, the stable end-product is 4-hydroxy-4-phenyl-5-benzylidenethiazolidine-2-thione (CXCIV). (See Table 21, method G.)



(CXCIII)



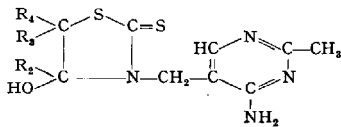
(CXCIV)

Esters of dithiocarbamic acid undergo ring closure in the same way with formation of 2-(alkylthio)-4-alkyl thiazoles (22I).

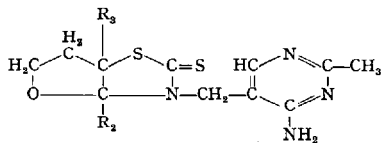
In Section I.2a it was mentioned that 2-methyl-4-amino-5-(aminomethyl) pyrimidine (XII, $R=CH_3$) reacts with carbon disulfide, in the presence of α -halo ketones to form 3-(2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl)-4-hydroxy thiazolidine-2-thiones (CXCIV) rather than 1,2,3,4-tetrahydropyrimidino[4,5-a]pyrimidine-2-thione (XIII) [Table 21 (method G)].

According to the substituents, these compounds may undergo different transformations or secondary closure reactions. On heating with alkali (XIII) may be formed (see I.2a). On treatment with acids they split off water and, if R_4 is a hydrogen atom, they yield the corresponding thiazoline-2-thiones (Table 29).

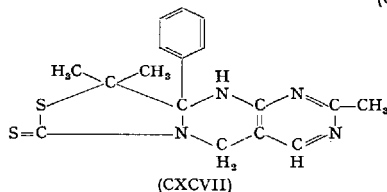
If R_3 or R_4 is a 2-hydroxyethyl group or a 2-acetoxyethyl group, treatment with hydrochloric acid yield 3-(2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl)-2,3,3a,5,6,6a-hexahydrofuro[2,3-d]thiazole-2-thione (CXCVI) with liberation of water or acetic acid (Table 21). On further hydrolysis with acids the tetrahydrofuran ring opens again and 3-(2-methyl-4-amino-5-pyrimidinylmethyl)-4-methyl-5-(2-hydroxyethyl)-4_a-thiazoline-2-thiones are obtained (Table 29).



(CXCIV)



(CXCVI)

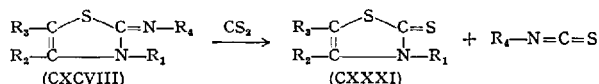


(CXCIV)

The same transformations occur with 2-methyl-4-hydroxy-5-(aminomethyl) pyrimidines. These special substituents on the thiazole ring have been studied especially in connection with vitamin B₁ and its analogs.

Still another secondary ring closure reaction can occur between the 4-hydroxyl group of the thiazolidine ring and the 4-amino group of the pyrimidine ring in (CXCXV). In this way (CXCXV, $R_2 = C_6H_5$, $R_3 = R_4 = CH_3$) is changed into 2,9,9-trimethyl-9a-phenyl-5,9,9a,10-tetrahydro-7H-pyrimido[4,5-d]thiazolo[3,4-a]pyrimidine-7-thione m.p. $265^\circ C$ (CXCXVII) on refluxing with hydrochloric acid (160).

Δ_4 -thiazoline-2-thiones (CXXXI) can also be prepared (method C) from carbon disulfide and 2-arylimino- Δ_4 -thiazolines (CXCXVIII) (371) which are the reaction products of thiourea derivatives with α -chloro ketones. Similar reactions have already been discussed in Section III.1.



The Δ_4 -thiazoline-2-thiones (CXXXI) which may be synthesized by the three methods outlined above, are listed in Table 29.

3. Dithiocarbamic acids and 1,2-dihalo alkanes (scheme 1₃)

Since thiazolidine-2-thiones (LX) can be readily prepared from 2-halo amines and carbon disulfide (Section IV.1), it is, in principle, possible to prepare these substances from a dithiocarbamic acid (CLXXXVI) and a 1,2-dihalo alkane (method H, Table 21).

In this manner 3-isopentyl- and 3-(2-methyl-4-amino-5-pyrimidinyl-methyl) thiazolidine-2-thiones are obtained from carbon disulfide, 1,2-dibromoethane and respectively isopentylamine- and 2-methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidine (35, 160).

4. Dithiocarbamic acids and α,β -unsaturated carbonyl compounds (scheme 1₄)

The reactivity of α,β -unsaturated ketones and carboxylic acids shows much similarity to that of α -halo ketones and acids. The reactive position here though is displaced to the β -carbon atom so that reaction with thiocarbamic acids gives rise to the formation of six-membered rings; i.e. 3,6-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thiones (CCI, $R_2 = H$ or alkyl) on the one hand and 4-hydroxy-3,6-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thiones (CCI, $R_2 = OH$) on the other hand (137, 197). Reaction conditions are the same as for the formation of Δ_4 -thiazoline-2-thiones and thiazolidin-4-one-2-thiones. After the formation of the intermediate S-(acylalkyl) or S-carboxyalkyl dithiocarbamate (CCa), which possess a cyclic structure (CCb) according to I.R. data, the mixture is refluxed with a strong acid.

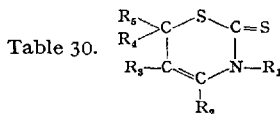
Mixtures of acetic anhydride and sulfuric acid give especially good results. When crotonaldehyde is used, the reaction with dithiocarbamic acid does not yield 5-methyl-3,6-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thione (CCI,

$R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=CH_3$) but two molecules of the intermediate (CCb, $R_1=R_2=R_3=R_4=H$, $R_5=CH_3$) react intermolecularly with liberation of water to give bis-(perhydro-2-thioxo-6-methyl-1,3-thiazin-4-yl) ether (m.p. $200-1^\circ C$) (197).

The reaction of α -amino ketones with carbon disulfide yields the isomers of 3,4-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thiones as already mentioned in Section II.3.

Instead of α,β -unsaturated carboxylic acids, β -halo carboxylic acids (171) and β -propio lactones may also be used (137, 141).

The 3,6-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thiones that can be synthesized by these methods are brought together in Table 30.

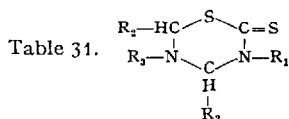


R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	Mp. $^\circ C$	Method ¹	Ref.
H	CH_3	H	CH_3	CH_3	96-7	A	(197)
H	CH_3	H	C_6H_5	H	145	A	(197)
H	C_6H_5	H	C_6H_5	H	125-125.5	A	(197)
H	OH	H	H	H	119-120	A	(137, 197)
					119-120	B	(137, 142)
					120-1	C	(171)
C_2H_5	OH	H	H	H	65-6	B	(107, 141)
C_6H_5	OH	H	H	H	173-173.5	C	(171)

¹ Method A: Dithiocarbamic acid and α,β unsaturated ketones (α,β -unsaturated acids). B: Dithiocarbamic acid and β -halo carboxylic acids. C: Dithiocarbamic acid and β -propiolactone.

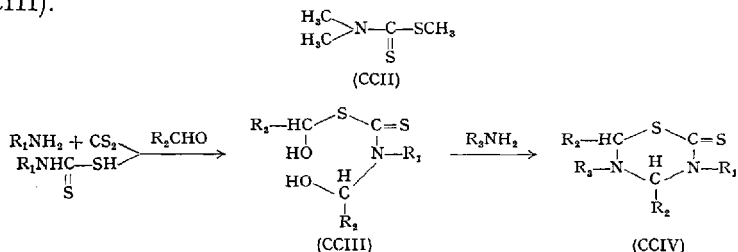
5. Dithiocarbamic acids (amines and carbon disulfide), aldehydes and an amine

"Carbothialdine" i.e. 4,6-dimethylperhydro-1,3,5-thiadiazine-2-thione, the reaction product of acetaldehyde with ammonia and carbon disulfide, has been known a long time (260, 288). Various structures have been proposed for it (83, 143, 164, 234). It was also known that this product may be obtained from acetaldehyde and ammonium dithiocarbamate and that two moles of aldehyde are necessary for the reaction. The reaction products of other aldehydes and amines had also been investigated with a view to elucidating their structure (31, 108). However, AINLEY and co-workers (1) in 1944 were the first to determine the structure with certainty. The instability of "carbothialdines" made it difficult to determine their structure by chemical means. It was by comparison of its U.V. spectrum with that of similar compounds such as (CCII) that the formula of perhydro-1,3,5-thiadiazine-2-thione (CCIV) was established, which accounts quite well for its properties. It is accepted



R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
H	CH ₃	H	135	(1, 108, 280)
H	C ₃ H ₇	H	113	(281)
H	C ₆ H ₅	H	125	(281)
CH ₃	H	CH ₃	96	(108)
			106-7	(31)
CH ₃	H	n-C ₃ H ₇	67-8	(364)
CH ₃	H	HO(CH ₂) ₂	82	(364)
CH ₃	H	HO(CH ₂) ₃	oil	(364)
CH ₃	H	HO(CH ₂) ₂ CHCH ₃	oil	(364)
CH ₃	H	HOOCCH ₂	140-1	(364)
CH ₃	H	HOOC(CH ₂) ₂	137-8	(364)
CH ₃	H	HOOC(CH ₂) ₃	114-5	(364)
CH ₃	H	HOOC(CH ₂) ₅	112-3	(364)
CH ₃	H	HO ₂ SCH ₂	233-5	(364)
CH ₃	H	NaO ₃ S(CH ₂) ₂	283	(364)
C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	66	(290)
n-C ₃ H ₇	H	n-C ₃ H ₇	125-6	(290)
CH ₂ =CH-CH ₂	H	CH ₃	59	(290)
CH ₂ =CH-CH ₂	H	CH ₂ -CH=CH ₂	54	(290)
n-C ₄ H ₉	H	n-C ₄ H ₉	Bp ₂₀ 81-4	(290)
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	151	(290)
n-C ₁₁ H ₂₃	H	n-C ₁₁ H ₂₃		(290)
CH ₃	H	C ₆ H ₅ CH ₂	111-3	(290)
n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅ CH ₂	107	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	CH ₃	92	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	C ₂ H ₅	110	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	n-C ₃ H ₇	96	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	i-C ₃ H ₇	134	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	CH ₂ =CH-CH ₂	85	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	n-C ₄ H ₉	100	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	n-C ₅ H ₁₁	93	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	HO(CH ₂) ₂	101	(290)
C ₆ H ₅ CH ₂	H	C ₆ H ₅ CH ₂	101-2	(290)
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	H	CH ₃	112	(290)
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	H	HO(CH ₂) ₂	74	(290)
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	H	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	107	(290)
C ₆ H ₅	H	CH ₃	148	(1)
p-ClC ₆ H ₄	H	CH ₃	139-140	(1)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	CH ₃	160-1	(1)
p-HOC ₆ H ₄	H	CH ₃	163-4	(1)
CH ₃	H	p-HOC ₆ H ₄	162	(364)
m-Cl-p-OHC ₆ H ₃	H	CH ₃	146	(1)
p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	H	CH ₃	168-9	(1)
CH ₃	H	p-HOOC ₆ H ₄	232	(364)
CH ₃	H	p-NaO ₃ SC ₆ H ₄	295	(364)
1-C ₁₀ H ₇	H	CH ₃	159-160	(1)
C ₆ H ₅	H	HO(CH ₂) ₂	136	(1)
C ₆ H ₅	H	(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂	103-4	(1)
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CH ₂		(290)
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	178	(290)
p-ClC ₆ H ₄	H	p-ClC ₆ H ₄	212	(290)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	163	(290)
p-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	H	p-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	159-160	(290)

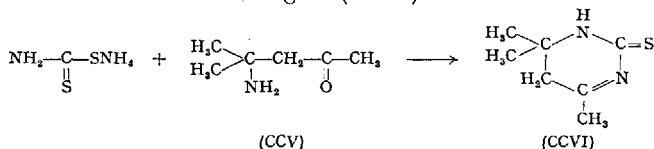
that the ring closure occurs via the bis-(hydroxymethyl) derivative (CCIII).



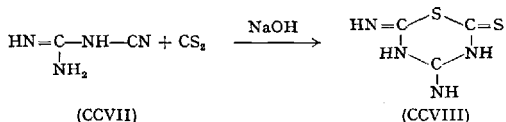
For the preparation of perhydro-1,3,5-thiadiazine-2-thiones in which $\text{R}_1 \neq \text{R}_3$, a dithiocarbamic acid is normally used while for the thiones in which $\text{R}_1 = \text{R}_3$ two equivalents of amine, one equivalent of carbon disulfide and two equivalents of aldehyde are used.

Since these substances are very effective fungicides, bactericides and nematocides, a great many amines and aldehydes have been reacted in this way (145, 290, 364). These are listed in Table 31.

Ammonia, carbon disulfide and acetone, on the other hand, yield 4,6,6-trimethyl-1,2,5,6-tetrahydropyrimidine-2-thione (CCVI) (312). The formation of this substance is explained by the primary formation of ammonium dithiocarbamate; acetone and ammonia further form diactoneamine(4-amino-4-methyl-2-pentanone) (CCV) which reacts with ammonium dithiocarbamate to give (CCVI).



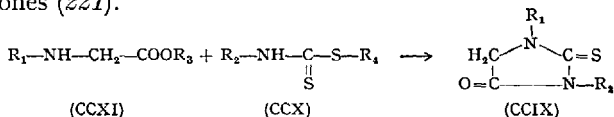
A β -aminonitrilo configuration such as is found in dicyandiamide (cyanoguanidine) (CCVII) also reacts with carbon disulfide with formation of a 4,6-diiminoperhydro-1,3,5-thiadiazine-2-thione (CCVIII) (329). α -amino nitriles react in a similar manner under these conditions but with formation of 5-imino thiazolidine-2-thiones (CLXII) (see also Section V.1).



6. S-alkyl dithiocarbamates and α -amino carboxylic acid derivatives

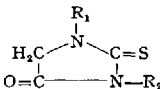
The various classical syntheses of imidazolidin-4-one-2-thiones (2-thiohydantoines) (CCIX) have been reviewed in Chemical Reviews (373).

Even though the most widely used preparation is still the reaction of alkali isothiocyanates or alkyl and aryl isothiocyanates with α -amino carboxylic acid derivatives, the reaction of dithiocarbamic acid esters (CCX) with α -amino carboxylic acids (CCXI) has certain advantages especially in the synthesis of heterocyclically substituted imidazolidin-4-one-2-thiones (CCIX).



This method was first used with N-benzoyl-S-ethyl dithiocarbamate and ethyl amino acetate. The reaction product is the 3-benzoylderivative (CCIX, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO—}$) which, on saponification, yields the imidazolidin-4-one-2-thione (CCIX, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$). Instead of the α -amino carboxylic acids their esters or nitriles may also be used.

Generally the esters are warmed together and the alkane thiol driven off. The acids, on the other hand, are condensed in an alkali hydroxide solution and then refluxed with hydrochloric acid to make the ring closure go to completion. This same procedure is followed with the nitriles to hydrolyse the imino group which is formed as an intermediate. These reactions show much similarity to those of α -amino carboxylic acid derivatives with carbon disulfide (compare Section V). Table 32 shows the products which may be prepared by this technique.

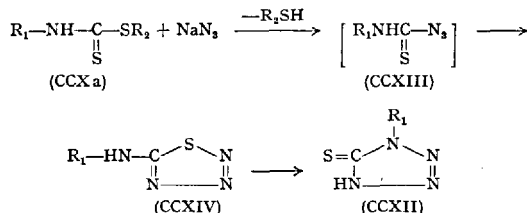
Table 32. 

R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.	R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.
H	H	227	(375)	2-pyridyl	6-methyl-	146—7	(221)
CH ₃	H	158—9	(375)		2-pyridyl		
H	C ₆ H ₅ CO	202	(375)	2-pyridyl	4-methyl-	151	(221)
2-pyridyl	CH ₃	141	(221)		2-pyridyl		
2-pyridyl	CH ₂ =CHCH ₂	62	(221)	2-pyridyl	3-quinolyl	204	(221)
2-pyridyl	cyclo-C ₆ H ₁₁	174	(221)	C ₂ H ₅	2-pyridyl	132	(221)
2-pyridyl	n-C ₇ H ₁₅	70	(221)	C ₆ H ₅	2-pyridyl	190	(221)
2-pyridyl	C ₆ H ₅ CH ₂	115	(221)	6-methyl-	6-methyl-	189—	(221)
2-pyridyl	C ₆ H ₅	186	(221)	2-pyridyl	2-pyridyl	190	
2-pyridyl	2-pyridyl	173	(221)			220—2	(221)
2-pyridyl	3-pyridyl	170—1	(221)	CH ₃	2-thiazolyl	133	(221)
				C ₂ H ₅	2-thiazolyl	176—7	(221)

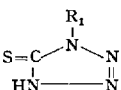
7. S-alkyl dithiocarbamates and sodium azide

1-substituted- Δ_2 -tetrazoline-5-thiones (CCXII) are classically prepared by the reaction of nitrous acid with 1-substituted thiosemicarbazides or by the interaction of sodium azide with isothiocyanates.

These products can also be obtained from the esters of dithiocarbamic acid and sodium azide (213). The two reagents are dissolved in a suitable solvent, usually a water-ethanol mixture, and heated until no more alkane thiol is split off. The thione is isolated by acidifying the sodium salt. This method of preparation avoids the use of the difficult to prepare isothiocyanates.



It appears quite probable that this reaction occurs by the same mechanism as the reaction of nitrous acid with thiosemicarbazides and of sodium azide with isothiocyanates. The primary reaction product is a thiocarbamoyl azide (CCXIII) to which, however, the cyclic structure of a 5-amino-1,2,3,4-thiatriazole (CCXIV) is attributed. In alkaline medium these compounds rearrange to the corresponding 1-substituted- Δ_2 -tetrazoline-5-thiones (CCXII) (236, 237). A survey of these compounds, prepared from the dithiocarbamic acid esters, is given in Table 33.

Table 33. 

R ₁	Mp. °C	Ref.	R ₁	Mp. °C	Ref.
CH ₃	124	(213)	o-CH ₃ C ₆ H ₄	165	(213)
cyclo-C ₆ H ₁₁	103	(213)	p-ClC ₆ H ₄	178	(213)
C ₆ H ₅ CH ₂	144	(213)	1-C ₁₀ H ₇	155–60	(213)
C ₆ H ₅	155	(213)	2-C ₁₀ H ₇	172	(213)

VII. Reaction of dithiocarbazic acids (hydrazines and carbon disulfide)

1. α -halo carbonyl compounds (schemes 2₁ and 2₂)

The ring closure reaction of a dithiocarbamate with a α -halo carbonyl compound gives rise to only a five-membered ring (thiazole). It must, however, be kept in mind that, in the ring closure of these substances (aldehydes, ketones, esters and acids) with a dithiocarbazic acid it is in principle possible to obtain 1,3,4-thiadiazine compounds (six-membered rings) as well as 3-amino thiazoles (five-membered rings).

Both possibilities are, in fact, mentioned in the literature. The cyclization product of the ethyl chloroacetate with dithiocarbazic acid,

for instance, have been held to be 3-aminothiazolidin-4-one-2-thione (CCXX). Chloroacetic acid and N-phenyldithiocarbazic acid were similarly thought to yield 3-(phenylamino)thiazolidin-4-one-2-thione (7, 8, 170). MATHES, however, (251) has identified these products as respectively perhydro-1,3,4-thiadiazin-5-one-2-thione and 4-phenylperhydro-1,3,4-thiadiazine-5-one-2-thione (CCXI). He also considers the reaction products of dithiocarbazates and α -halo ketones to be 3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thiones (CCXVIII).

It was SANDSTRÖM (301) who discovered that ammonium dithiocarbazate and chloroacetone yield both 3-amino-4-methyl- Δ_4 -thiazoline-2-thione (CCXVII, $R_1=R_3=H$, $R_2=CH_3$) (m.p. 94–5° C) and 5-methyl-3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thione (CXVIII, $R_1=R_3=H$, $R_2=CH_3$) (m.p. 126–7° C).

The identity of (CCXVII, m.p. 94–5° C) was chemically established by showing the presence of an exocyclic amino group. The reaction with aldehydes to give SCHIFF's bases and the deamination with nitrous acid both occur very readily. These reactions, especially the latter, are characteristic of an amino group attached to the nitrogen atom of a heteroring. The same type of isomer formation has been observed with ammonium dithiocarbazate and ω -bromoacetophenone.

Whether a 3-amino- Δ_4 -thiazoline-2-thione (CCXVII) or a 3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thione (CCXVIII) is obtained depends in fact on the reaction conditions. SANDSTRÖM (301, 302, 303) found, furthermore that the thiadiazines (CCXVIII) are readily converted to the thiazolines (CCXVII) by refluxing the former with alcoholic hydrogen chloride.

Both MATHES and SANDSTRÖM obtained 6-ethoxycarbonyl-5-methyl-3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thione (m.p. 97–8° C) on heating the ethyl- α -chloroacetyl acetate with ammonium dithiocarbazate. The identity of the product was confirmed by the fact that the saponified and decarboxylated reaction product was identical with 5-methyl-3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thione.

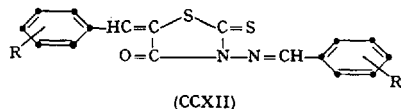
If, however, the cyclization reaction is carried out in the presence of hydrochloric acid, the reaction product is 3-amino-4-methyl-5-ethoxycarbonyl- Δ_4 -thiazoline-2-thione (m.p. 76–7° C). In basic medium the ring closure reaction of ammonium dithiocarbazate with the ethyl- α -chloroacetyl acetate occurs at the ethoxycarbonyl group with formation of 3-amino-5-acetylthiazolidin-4-one-2-thione (303).

In Table 36 are shown a series of substituted 3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thiones prepared by MATHES (251). Since the cyclization reaction except in the instance of α -chloroacetyl acetate were carried out in acid medium, the question arises whether these products are really 3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thiones. Since the 5-phenyl-

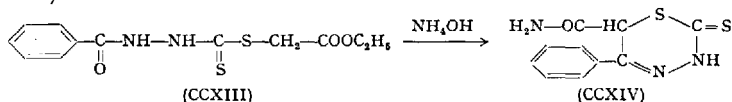
3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thione prepared according to the standard procedure of MATHES (ring closure in acid medium) is identical to the product obtained by SANDSTRÖM in the absence of acids, it is very well possible that these substances are 3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thiones rather than 3-amino- Δ_4 -thiazoline-2-thiones.

SATO and OHTA (307) who reinvestigated the reaction of dithiocarbazic acids with chloroacetone and ω -bromoacetophenone also described the 3,4-dihydro-2H-1,2,4-thiadiazine-2-thione structure to the products. These authors also describe the condensation of N-benzoyl dithiocarbazic acids (CCXV, $R_1 = C_6H_5CO$ with α -halo ketones which yields 4-benzoyl-3,4-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thiones (CCXVIII, $R_1 = C_6H_5CO$). These products hydrolyze in acid medium (with formation of benzoic acid) and simultaneously undergo a transformation to 3-amino- Δ_4 -thiazoline-2-thiones. These facts support the remarks made earlier.

There is certainly no doubt that the products of the reactions of chloroacetic acid with dithiocarbazic acids and with phenyldithiocarbazic acid, described by MATHES as perhydro-1,3,4-thiadiazin-5-one-2-thiones, are really 3-amino thiazolidin-4-one-2-thiones. SANDSTRÖM's proof (302) of the structure of these substances was confirmed by UEDA and OHTA (362) by chemical means and extended to other products. 3-amino-thiazolidin-4-one-2-thione, for instance, reacts with two moles of an aromatic aldehyde to give 3-benzylideneamino-5-benzylidenethiazolidin-4-one-2-thione (CCXII).

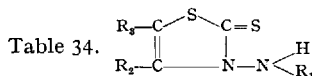


Both N-benzoyl and N-acyl dithiocarbazates react with chloroacetic acid to yield 3-benzoyl- and 3-(acylamino)thiazolidin-4-one-2-thione respectively (CCXX, $R_1 = RCO$) (307, 353). Sometimes the S-carboxymethyl derivative of 1,3,4-oxadiazoline- Δ_4 -2-thione (see Section II.7) (307) is also formed. The formation of a perhydro-1,3,4-thiadiazin-5-one-2-thione, however, was not observed. On warming S-(ethoxycarbonylmethyl)-N-benzoyl dithiocarbazate (CCXIII) with ammonia though 5-phenyl-6-carbamoyl-3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thione (CCXIV) was obtained.

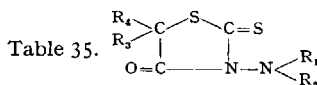


BROWN and co-workers (43) have recently shown, by means of spectroscopic evidence, that dithiocarbazates and α -halo carboxylic acid practically always yield 3-amino thiazolidin-4-one-2-thiones. They compared

the I.R. and U.V. spectra of an entire series of 3-(arylamino)thiazolidin-4-one-2-thiones (see Table 35) with the 3-(dimethylamino)thiazolidin-4-one-2-thiones obtained from N,N-dimethylhydrazine, carbon disulfide



R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.	R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
H	CH ₃	H	94-5	(301, 307)	H	CH ₃	H ₅ C ₂ OOC	76-7	(303)
H	C ₆ H ₅	H	146-7	(301, 307)	C ₆ H ₅	CH ₃	H ₅ C ₂ OOC	78-9	(303)



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Method ¹	Mp. °C	Ref.
H	H	H	H	A	91-2	(8, 170, 302, 353)
				A	94-6	(362)
				A	94.5-94.6 ²	(43)
					100-1 ²	(43)
				A	90-1 ³	(251)
H	H	CH ₃	H	A	65.5-66	(302)
H	H	C ₆ H ₅	H	A	121-121.5	(302)
H	H	(dl) HOOCCH ₂	H	A	H ₂ O 81-2	(302)
CH ₃	CH ₃	H	H	A	141-142.5	(43)
H	H	CH ₃ CO	H	A	140-1	(7, 170, 303)
C ₆ H ₅	H	H	H	A	133-4	(43, 353)
				A	133-4 ³	(251)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	H	A	157-8	(43)
p-FC ₆ H ₄	H	H	H	A	135-7	(43)
o-ClC ₆ H ₄	H	H	H	A	138.5-140	(43)
p-ClC ₆ H ₄	H	H	H	A	108.5-110.5	(43)
p-BrC ₆ H ₄	H	H	H	A	137.5-138.5	(43)
p-IC ₆ H ₄	H	H	H	A	163-164.5	(43)
2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	H	A	189-190	(43)
p-CH ₂ OC ₆ H ₄	H	H	H	A	114.5-116	(43)
C ₆ H ₅ CO	H	H	H	B	173-4	(306)
				B	182-3	(334)
p-O ₂ NC ₆ H ₄ CO	H	H	H	B	208-9	(334)
4-nicotinoyl	H	H	H	B	196-8	(334)
				A	194	(353)
C ₆ H ₅ CO	H	CH ₃	H	B		(234)
C ₆ H ₅ CO	H	CH ₃	CH ₃	B		(334)
4-nicotinoyl	H	C ₂ H ₅	H	B		(334)
4-nicotinoyl	H	C ₆ H ₅	H	B		(334)
4-nicotinoyl	H	C ₆ H ₅ CH ₂	H	B		(334)
C ₆ H ₅ CH ₂ CO	H	H	H	A	178	(353)
p-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂ CO	H	H	H	A	192	(353)

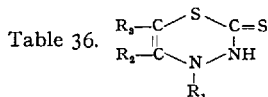
¹ Method A: Dithiocarbazates and α -chloro ketones. B: Hydrazines (or hydrazides) and bis-(carboxymethyl)trithiocarbonate.

² Dimorphism (needles and flat crystals).

³ Formulated by MATHES (251) as perhydro-1,3,4-thiadiazines.

and chloroacetic acid, a method which precludes the formation of a six-membered ring, and found that the spectra were very similar.

Still in connection with the formation of isomers in these cyclization reactions, it is noteworthy that S-alkyl dithiocarbazates react with chloroacetic acid (302) and *o*-bromoacetophenone (84) to give 2-alkylthio-5,6-dihydro-4H-1,3,4-thiadiazin-5-ones and 2-alkylthio-5-phenyl-4H-1,3,4-thiadiazines respectively.



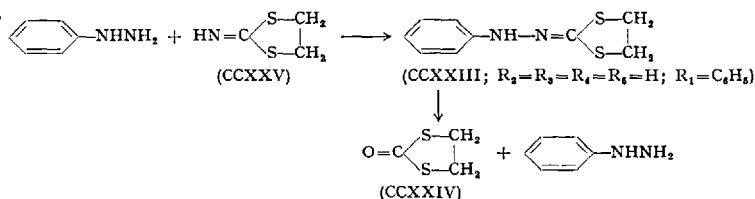
R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
H	OH	H	90—1 ¹	(251)
C ₆ H ₅	OH	H	133—4 ²	(251)
H	CH ₃	H	124—125.5	(251, 307)
			126—7	(301)
H	CH ₃	C ₂ H ₅ OOCC	97—8	(251, 303)
H	C ₆ H ₅	H	133—4	(251, 307)
			136—7	(301)
H	CH ₃	CH ₃	77—8	(251)
C ₆ H ₅	H	H	155—6	(251)
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	117—8	(251)
C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	160	(307)
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	H	187	(307)
H	p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	154—6	(379)
H	p-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	H	198—200	(379)
H	p-FC ₆ H ₄	H	138—9	(379)
H	p-ClC ₆ H ₄	H	176—7	(379)
H	p-BrC ₆ H ₄	H	182—3	(379)
H	p-IC ₆ H ₄	H	187—9	(379)
H	p-HOC ₆ H ₄	H	220—2	(379)
H	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	171—3	(379)
H	m-O ₂ NC ₆ H ₄	H	187—8	(379)
H	p-H ₂ NC ₆ H ₄	H	174—6	(379)

¹ 3-aminothiazolidin-4-one-2-thione (Table 35).

² 3-phenylaminothiazolidin-4-one-2-thione (Table 35).

The 3-amino- Δ_4 -thiazoline-2-thiones are listed in Table 34, the isomeric 3,6-dihydro-2H-1,3,4-thiadiazine-2-thiones in Table 36 and the 3-amino thiazolidin-4-one-2-thiones in Table 35. The latter can, like the thiazolidin-4-one-2-thiones (see Section VI.1), be obtained from bis-(carboxymethyl) trithiocarbonate (CLXXXIX) and hydrazines (170, 334) (method B, Table 35). With the same reagents, however, SANDSTRÖM (302) obtained 5-carboxymethylthio- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thiones (CCXLI, m.p. 168—9° C). This product is also formed, in addition to 5-ethylthio- Δ_4 -1,3,4-thiadiazoline-2-thione (CCXLII, m.p. 126—7° C), from diethyl trithiocarbonate (CCXLIII) and S-(carboxymethyl) dithiocarbazate (CCXLIV). From the latter (CCXLIV) and from

94° C) (381). In addition the I.R. spectra of both products are identical (381).

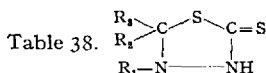


3. α,β -unsaturated carbonyl compounds (scheme 2₁)

Dithiocarbamic acids react with α,β -unsaturated carbonyl compounds to give dihydro-H-1,3-thiazine-2-thiones (see Section VI.4). Under similar experimental conditions α,β -unsaturated aldehydes or ketones cyclize with dithiocarbazates (CCXV) to 3-amino-3,6-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thiones (CCXXVI). GAERTNER had described the cyclization of several dithiocarbazates with a variety of α,β -unsaturated aldehydes and ketones (132) but gives no physical properties of these products which are very good fungicides. The reaction products generally form a mixture of monomers and dimers which are difficult to separate. Especially those which are obtained from α,β -unsaturated aldehydes form oily mixtures which can be used as such to combat fungi. α,β -unsaturated ketones with aromatic substituents usually yield crystalline compounds. ω -Benzylideneacetophenone, for instance, and phenyl dithiocarbazate react with good yields of 3-phenylamino-4,6-diphenyl-3,6-dihydro-2H-1,3-thiazine-2-thione [CCXXVI, $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_4=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_3=\text{R}_5=\text{H}$ (m.p. 155–6° C)].

4. Aldehydes and ketones (scheme 2₆) and carboxylic acid chlorides (scheme 2₆)

Dithiocarbazates very readily undergo ring closure with aldehydes and ketones to the corresponding 1,3,4-thiadiazolidine-2-thiones (CCXXVII) (28, 57, 58, 61, 330). Aliphatic aldehydes generally react at room temperature, aromatic aldehydes and ketones, on the other hand, often have to be warmed. The 1,3,4-thiadiazolidine-2-thiones formed in this way (Table 38), are very readily oxidized [with iron (III) chloride]



R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.	R ₁	R ₂	R ₃	Mp. °C	Ref.
C ₆ H ₅	H	H	112	(58)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	103–5	(61)
C ₆ H ₅	CH ₃	H	132	(58)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	143	(61)
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	135–6	(330)	o-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	H	149	(28)
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	158	(330)	1-C ₁₀ H ₇	CH ₃	H	164	(28)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	156.5	(58)	2-C ₁₀ H ₇	H	H	115	(28)
					2-C ₁₀ H ₇	CH ₃	H	164–5	(28)

to the corresponding disulfides. These are in turn disproportionated into the original thiones (CCXXVII) and ψ -2-thio-1,3,4-thiadiazolines (CCXXCIII) (Table 39, method A) on warming especially in a solvent (e.g. chloroform).

The structure of (CCXXVIII) has long been controversial and much discussed in the literature. Originally bridge structures such as (CCXXVIIIa and b) were suggested. In the light of BAKER's suggestions (17, 18, 19) it appears more reasonable to ascribe them a meso-ionic structure (CCXXVIII) (sydnone).

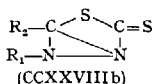


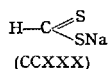
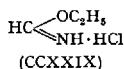
Table 39. $\begin{array}{c} \text{R}_2-\text{C} \diagup \text{S} \diagdown \text{C}-\text{S} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{R}_1-\text{N} \quad \pm \quad \text{N} \end{array}$

R ₁	R ₂	Method ¹	Mp. °C	Ref.
C ₆ H ₅	H	A	190	(58)
		C	190	(67)
		D	189	(17, 18, 19)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	A	198	(61)
		C	201	(17, 18, 19)
p-ClC ₆ H ₄	H	D	202.5	(17, 18, 19)
C ₆ H ₅	CH ₃	A	216	(58)
		C	216	(67)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A	223-4	(58)
		B		(66)
C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	B	205-6	(63)
C ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₄	B	233-4	(17, 18, 19)
p-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	B	185-7	(17, 18, 19)
p-ClC ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	B	241-2	(17, 18, 19)
1-C ₁₀ H ₇	C ₆ H ₅	B	207	(28)
2-C ₁₀ H ₇	C ₆ H ₅	B	212-3	(28)

¹ Method A: Disproportionation of the dithiocarbazates. B: Dithiocarbazate and carboxylic acid chlorides. C: Dithiocarbazate and ethyl formamidate. D: Dithiocarbazate and sodium dithioformate.

These same ψ -2-thio-1,3,4-thiadiazolines (CCXXVIII) may also be obtained from the reaction of carboxylic acid chlorides with dithiocarbazates (17, 18, 19, 28, 63, 67) (scheme 2₆, method B, Table 39).

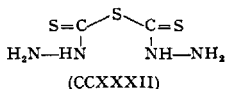
BUSCH (67) used ethyl formamidate hydrochloride (CCXXIX) for the preparation of 5-unsubstituted-2-thio-1,3,4-thiadiazolines (method C, Table 39).



BAKER and co-workers (17, 18, 19), on the other hand, obtained excellent results using sodium dithioformate (CCXXX) (method D, Table 39). It has been shown that the products obtained by these different syntheses are truly identical.

5. Carbon disulfide (scheme 2₇)

Dithiocarbazates (CCXV), which are themselves the reaction products of hydrazines with carbon disulfide, can react further with another carbon disulfide molecule. In this manner 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithiones (CCXXXI) are formed (57, 58, 66, 69, 71). 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione (LVII) itself can be made from hydrazine and carbon disulfide (14, 57, 138, 241) and also from ammonium dithiocarbazate itself (241). The first step in this reaction is thought to be the formation of thiosemicarbazide which reacts with a second molecule of ammonium dithiocarbazate to the dithiocarbazic anhydride (CCXXXII); on acidification with strong hydrochloric acid this cyclizes to 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithione with elimination of hydrazine hydrochloride.



The substituted 1,3,4-thiadiazolidine-2,5-dithiones (CCXXXI) are listed in Table 40.

Table 40. $\begin{array}{c} \text{S}=\text{C}-\text{S}-\text{C}=\text{S} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{R}_2-\text{N} \qquad \text{N}-\text{R}_1 \end{array}$

R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.	R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.
H	H	168	(57, 71, 241)	o-CH ₃ C ₆ H ₄	H		(66)
CH ₃	H	69	(71)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	155	(69)
H	C ₆ H ₅ CH ₂	57	(17, 18, 19)	o-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	119–120	(66)
C ₆ H ₅	H	90–1	(57, 58)	1-C ₁₀ H ₇	H	127	(66)
				2-C ₁₀ H ₇	H	160	(66)

6. Phosgene (scheme 2₈)

Dithiocarbazates (CCXV) and phosgene react to give 1,3,4-thiadiazolidin-5-one-2-thiones (CCXXXIII). An example of this is the formation of 4-phenyl-1,3,4-thiadiazolidin-5-one-2-thione (m.p. 86–7° C) from N-phenyldithiocarbazic acid and phosgene (57).

7. Isothiocyanates (scheme 2₉)

Dithiocarbazic acids (CCXV) cyclize with isothiocyanates on simple warming to 5-imino-1,3,4-thiadiazolidine-2-thiones (CXVb) (70). Addition of alkali, however, causes the cyclization to follow a different path, or rather to give the classical transfer of an exocyclic nitrogen atom to a heterocyclic one or of a heterocyclic sulfur atom to an exocyclic thioxo group. This results in the formation of 1,2,4-triazolidine-3,5-dithiones (CCXXXV) (Table 41).

Table 41.

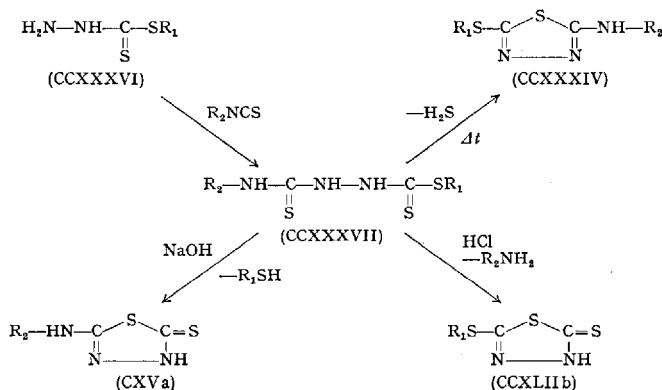
$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N}=\text{C} \quad \text{S} \quad \text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{R}_1-\text{N} \quad \quad \text{NH} \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{N} \quad \text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{R}_2-\text{N} \quad \quad \text{C}=\text{S} \end{array}$			
R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.	R ₁	R ₂	Mp. °C	Ref.
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	171—2	(70)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	177—8	(70)
p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	162—3	(70)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	162—3	(70)
				C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	178	(70)
				1-C ₁₀ H ₇	C ₆ H ₅	120	(70)

The reaction of dithiocarbazic acid esters (CCXXXVI) with isothiocyanates is more complicated in that the intermediate of the reaction, the ester of 1-(dithiocarboxy) thiosemicarbazide (CCXXXVII), can undergo ring closure to three kinds of substituted 1,3,4-thiadiazole rings (62, 150).

The 5-R₂-amino-Δ⁴-1,3,4-thiadiazoline-2-thiones (CXVa) formed by cyclization of (CCXXXVII) in alkaline medium (method B) are listed in Table 19. The synthesis of these products from thiosemicarbazides and carbon disulfide (method A) has already been discussed in Section III.4.

In acid medium (CCXXXVII, R₂=C₆H₅) yields (CCXLIIb) with elimination of aniline. This product (CCXLIIb, R₁=CH₃, m.p. 136° C) is also readily obtained (62) from the S-methyldithiocarbazate and potassium thiocyanate in acid medium. Still other preparations of these substances (CCXLI and CCXLIIa) have been described earlier (Section VII.4).

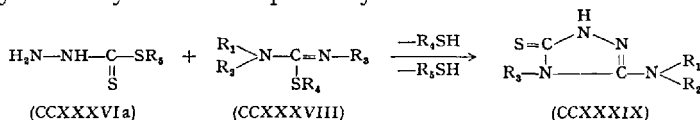
On warming, the intermediate (CCXXXVII) yields 2-amino-5-alkylthio-1,3,4-thiadiazole (CCXXXIV) with elimination of hydrogen sulfide.



8. S-alkyl thiourea

Dithiocarbazic acid esters (CCXXXVIa) react with S-alkyl thiourea (CCXXXVIII) to form 3-amino-Δ²-1,2,4-triazoline-5-thiones (CCXXXIX) (276).

This preparation is illustrated by the formation of (CCXXXIX, $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=C_6H_5$) with m.p. $185^\circ C$ and of (CCXXXIX, $R_1=R_2=C_2H_5$, $R_3=C_6H_5$) with m.p. $211^\circ C$ from S-ethyl dithiocarbazate with N,N-dimethyl-N'-phenyl-S-methylthiourea and N,N-diethyl-N'-phenyl-S-methylthiourea respectively.



9. N-acyl dithiocarbazic acid esters and hydrazines

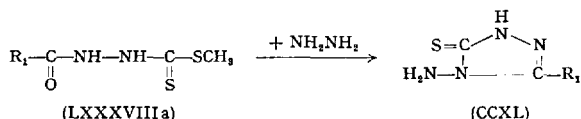
The products of the reaction between carboxylic acid hydrazides and carbon disulfide cyclize very readily to Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thiones (LXXXIII) (see Section II.7). The intermediates, the acyl- or benzoyl-dithiocarbazic acids may, however, also be isolated and reacted with alkyl halides to give S-alkyl dithiocarbazates (LXXXVIIIa) which also cyclize easily either to thiadiazoline or oxadiazoline rings according to the reaction circumstances (see Section II.7).

If the ring closures, however, are carried out in the presence of hydrazine, 4-amino- Δ_2 -1,2,4-triazoline-5-thiones (CCXL) (167, 206, 327,

Table 42. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{N}-\text{N} \quad \text{C}=\text{N} \end{array}$

R	Mp. °C	Ref.	R	Mp. °C	Ref.
CH ₃	205-6	(167)	4-pyridyl	253-4	(225, 388)
C ₆ H ₅	204-5	(167, 206)	3,5-dimethyl-4-isoxazolyl	202-4	(327)
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	205-6	(167)			

388) are obtained (Table 42). These substances may also be prepared by refluxing the Δ_4 -1,3,4-oxadiazoline-2-thiones with hydrazine (225).



Acknowledgment

I should like to thank Prof. Dr. A. VAN DORMAEL, Director of the Chemical Research Department of Gevaert Photo-Producten, N.V., for his kind interest in this review.

I am also indebted to Mr. R. HEYLEN and Mr. J. JANSSENS for their contribution to the editing of the nomenclature of the quoted chemical compounds and for being kind enough to read and check the manuscript.

References

1. AINLEY, A.D., W. H. DAVIES, H. GUDGEON, J.C. HARLAND and W. A. SEXTON: The Constitution of the So-called Carbothialdines and the Preparation of some Homologous Compounds. *J. chem. Soc.* **1944**, 147.
2. AINSWORTH, C.: The Condensation of Carboxylic Acid Hydrazides with Carbon Disulfide. *J. Am. chem. Soc.* **78**, 4475 (1956).
3. ALLEN, C.F.H., H.R. BEILFLUSS, D.M. BURNES, G.A. REYNOLDS, J.F. TINKER and J.A. VAN ALLAN: The Structure of Certain Polyazaindenes I Absorption Spectra. *J. org. Chem.* **24**, 779 (1959).
4. — A. BELL and C.V. WILSON: Sulfonamides in the Benzimidazole, Benzothiazole and Benzotriazole Series. *J. Am. chem. Soc.* **66**, 835 (1936).
5. — C.O. EDENS and J. VAN ALLAN: Ethylene Thiourea. *Org. Syn.* **26**, 34 (1946).
6. — G.A. REYNOLDS, J.F. TINKER and L.A. WILLIAMS: Structure of certain polyazaindenes V Syntheses. *J. org. Chem.* **25**, 361 (1960).
7. ANDREASH, R.: Über substituierte Rhodaninsäure und ihre Aldehydkondensationsprodukte. *Monatsh. Chem.* **27**, 1211 (1906).
8. — Substituted rhodaninic acids and their aldehyde condensation products (VII). *Monatsh. Chem.* **29**, 399 (1908); *Chem. Abstracts* **2**, 3229 (1908).
9. —, u. A. ZIPSER: Über substituierte Rhodaninsäure und ihre Aldehydkondensationsprodukte. *Monatsh. Chem.* **26**, 1191 (1906).
10. ANTULICH, O.: Substituted rhodamines and their aldehyde condensation products (IX). *Monatsh. Chem.* **31**, 891 (1910); *Chem. Abstracts* **5**, 1745 (1911).
11. AUBERT, P., E.B. KNOTT and L.A. WILLIAMS: Dimethinmerocyanines derived from 2-substituted azol-5-ones. *J. chem. Soc.* **1951**, 2185.
12. AUDRIETH, L.F.: Hydrazoic acid and its inorganic derivatives. *Chem. Rev.* **15**, 169 (1934).
13. BACHMAN, G.B., D.E. WELTON, G.L. JENKINS and J.E. CHRISTIAN: Quinoline derivatives from 3-nitro-4-hydroxy-quinoline. *J. Am. chem. Soc.* **69**, 365 (1947).
14. Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.G.: 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. British Patent 747,048. *Chem. Abstracts* **51**, 2874 (1957).
15. BAKER, B.R., J.P. JOSEPH and R.E. SCHAUB: Purine compounds. *J. org. Chem.* **19**, 631 (1954). U.S. Patent 2,705,715. *Chem. Abstracts* **50**, 5041 (1956).
16. — — — and J.H. WILLIAMS: Puromycin. Synthetic Studies V, 6-dimethylamino-9-(2'-acetamino- β -D-glucopyranosyl)purine. *J. org. Chem.* **19**, 1786 (1954).
17. BAKER, W., W.D. OLLIS and V.D. POOLE: Cyclic mesoionic compounds. Part I. The structure of the sydnones and related compounds. *J. chem. Soc.* **1949**, 307.
18. — — — Cyclic mesoionic compounds. Part III. Further properties of the sydnones and the mechanism of their formation. *J. chem. Soc.* **1950**, 1542.
19. — — A. PHILLIPS and T. STRAWFORD: Cyclic meso-ionic compounds. Part IV. *p*-4-aryl-2:4-dihydro-2-thio-1-thia-3:4-diazoles ("endo-thiodihydrothiadiazoles"). *J. chem. Soc.* **1951**, 289.
20. BALLI, H., u. F. KERSTING: Azidiniumsalze. I. Synthese quasiaromatischer Acidocycloniumfluoroborate. *Ann. Chem.* **647**, 1 (1962).
21. BALSIGER, R.W., A.L. FIKES, T.P. JOHNSTON and J.A. MONTGOMERY: The use of N,N-dimethylformamide in the carbon disulfide ring closure of 4,5-diaminopyrimidines. *J. org. Chem.* **26**, 3386 (1961).
22. BARON, M., and C.V. WILSON: 2-substituted-1,3,4-oxa- and thia-diazoline-5-thiones. *J. org. Chem.* **23**, 1021 (1958).

23. BATTY, J.W., and B.C.L. WEEDON: Acetylene Reactions. Part III. Reaction of Aminobutynes with carbon disulphide. *J. Chem. Soc.* **1949**, 786.
24. Bayer & Co. in Leverkusen: Verfahren zur Darstellung von indophenolartigen Kondensationsprodukten und deren Leukoderivaten. *Fortschr. Teerfabrikation* **11**, 249 (1912—1914).
25. — — — Verfahren zur Darstellung von Dis- oder Trisazofarbstoffen für Baumwolle. *Fortschr. Teerfabrikation* **11**, 449 (1912—1914).
26. BEAMAN, A. G., J. F. GERSTER and R. K. ROBINS: Potential purine antagonists. XXVIII. The preparation of various bromopurines. *J. org. Chem.* **27**, 986 (1962).
27. BERGMANN, E.: 2-mercaptooxazolines, (Polymerisable Products Ltd.) U.S. Patent 2,525,200. *Chem. Abstracts* **45**, 3424 (1951).
28. BEST, F.: Über o-Anisyl-, α - und β -Naphtyldithiocarbaminsäure und Derivate derselben. *J. prakt. Chem.* [2] **60**, 225 (1899).
29. BILLIMORIA, J. D., and A. H. COOK: Studies in the azole series. Part XIX. Reactions with 2-mercaptothiazol-5-one. *J. chem. Soc.* **1949**, 2323.
30. BLOMQUIST, A. T., and L. I. DINGUID: Benzothiazoles (II) Nuclear chlorination in the Herz process. *J. org. Chem.* **12**, 718 (1947).
31. BODENDORF, K.: Zur Kenntnis der Dithiocarbaminsäuren. *J. prakt. Chem.* [2] **126**, 233 (1930).
32. Boehringer, C. F. & Söhne: Verfahren zur Darstellung von Thioxanthin aus 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin. German Patent 142,468. *Chem. Zentr.* II 80 (1903).
33. BÖSE, M.: Über einige Schwefelderivate des Isopropylamins. *Ber.* **53**, 2000 (1920).
34. BOZE, P. K.: Thiodiazines IV. *Quart. J. Indian chem. Soc.* **3**, 197 (1926); *Chem. Abstracts* **21**, 391 (1927).
35. BRAUN, J. v.: Über Dithiourethane. *Ber.* **35**, 3385 (1902).
36. BRIMELOW, H. C., H. C. CARRINGTON, C. H. VASEY and W. S. WARING: Thiohydantoins. Part VI. Stereospecific Syntheses of spirohydantoins and spirothiohydantoins. *J. chem. Soc.* **1962**, 2789.
37. BROOKER, L. G. S., G. H. KEYES, R. H. SPRAGUE, R. H. VAN DYKE, E. VAN LARE, G. VAN ZANDT and F. L. WHITE: Studies in the cyanine dye series. XI. The Merocyanines. *J. Am. chem. Soc.* **73**, 5326 (1951).
38. — F. L. WHITE and G. KEYES: Cyanine dyes, (Kodak Ltd.) British Patent 606,141. *Chem. Abstracts* **44**, 4810 (1950).
39. BROOKS, L. A.: 2-Mercapto-5-chlorobenzothiazole, (R. T. Vanderbilt & Co. Inc.) U.S. Patent 2,499,627, U.S. Patent 2,499,628. *Chem. Abstracts* **44**, 5917 (1950).
40. BROWN, F. C.: 4-Thiazolidinones. *Chem. Rev.* **61**, 463 (1961).
41. — C. K. BRADSHAW, S. M. BOND and R. J. GRANTHAM: Milden-Preventing Activity of Rhodanine Derivatives. *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1508 (1954).
42. — E. C. MORGAN, M. TETENBAUM and P. WILDER jr.: Some 3-substituted Rhodanines. *J. Am. chem. Soc.* **78**, 384 (1956).
43. — B. F. MOSER and S. FORRESTER: Structure and Antimicrobial Activity of the 3-Aminorhodanines. *J. org. Chem.* **24**, 1056 (1959).
44. BROWN, G. B., and V. DU VIGNEAUD: Thiourea analogue of desthiobiotin. *J. biol. Chem.* **163**, 761 (1946); *Chem. Abstracts* **41**, 1667 (1947).
45. BROWN, L. J.: Improved Syntheses in the Pyrimidine Series. VI. 4-Amino-3-methyl-5-nitro-2-pyrimidone and some of its purine and pteridine derivatives. *J. appl. Chem.* **9**, 203 (1959).
46. BRUNI, G., and E. ROMANI: Mechanism of action of certain accelerators of vulcanization. *Giorn. chim. ind. ed. appli.* **3**, 351 (1921); *Chem. Abstracts* **15**, 3915 (1921).

47. BRUSON, H. A., and J. W. EASTER: Action of sulfuric Acid upon unsaturated isothiocyanates Mercaptothiazolines. *J. Am. chem. Soc.* **59**, 2011 (1937).
48. BUCHERER, H. T., u. V. A. LIEB: Über die Bildung substituierter Hydantoine aus Aldehyden und Ketonen. *J. prakt. Chem.* [2] **141**, 5 (1934).
49. BUCHMAN, E. R., A. O. REIMS and H. SARGENT: Mercaptothiazoles: oxidation and alkylation studies. *J. org. Chem.* **6**, 764 (1941).
50. — — T. SKEI and M. J. SCHLATTER: Cyclobutane Derivatives. I. The Degradation of cis- and trans-1,2-cyclobutane-dicarboxylic acids to the corresponding diamines. *J. Am. chem. Soc.* **64**, 2696 (1942).
51. BUCK, J. S., and C. S. LEONARD: Rhodanines. I. Derivatives of β -Phenylethylamines. *J. Am. chem. Soc.* **53**, 2688 (1931).
52. BUDESINSKY, Z., u. E. ROCKOVA: Antituberkulöse Stoffe. XII. Imidazolid-2-thion-4-carbonsäuren, Collection. *Czech. Chem. Commun.* **22**, 811 (1957).
53. BÜLOW, C., u. F. SEIDEL: Eine neue Synthese von Thiobiazolon-Derivaten. *Ber.* **57**, 357 (1924).
54. —, u. F. WEBER: Über die Einwirkung von N-1-Amido-3,4-triazol und seinen 2,5-substitutionsprodukten auf Brom-Cumalinsäuremethylester. *Ber.* **42**, 1990 (1909).
55. BUNNETT, J. F., and B. F. HRUTFIORD: Ring Closure via Aryne Intermediates: A General Principle of Synthesis. *J. Am. chem. Soc.* **83**, 1691 (1961).
56. BUSCH, M.: Über eine neue Synthese von Keto- und Thiochinazolin. *Ber.* **25**, 2853 (1892).
57. — Über eine neue Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrazinen. *Ber.* **27**, 2507 (1894).
58. — Synthese von Biazolinderivaten. *Ber.* **28**, 2635 (1895).
59. — Zur Kenntnis der o-Amidobenzylamine-Thiotetrahydrochinazolin. *J. prakt. Chem.* [2] **51**, 128 (1895).
60. — Zur Kenntnis der o-Amidobenzylamine. *J. prakt. Chem.* [2] **52**, 373 (1895).
61. — Über Biazoline aus Paratolyldithiocarbazinsäure und deren Ester — Paratolylpentahydro-1-2-4-diazthion. *J. prakt. Chem.* [2] **60**, 220 (1899).
62. —, u. F. BIEHLER: Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern. II. *J. prakt. Chem.* [2] **93**, 339 (1916).
63. —, u. E. BLUME: Über Endothio-5-phenyl-1-paratolythiobiazolin. *J. prakt. Chem.* [2] **67**, 257 (1903).
64. —, u. O. LIMPACH: Über intramolekulare Umlagerungen. *Ber.* **44**, 560 (1911).
65. —, u. E. LINGENBRINK: Über Hydrazone der Dithiokohlensäureester. *J. prakt. Chem.* [2] **61**, 336 (1900).
66. —, u. H. MÜNKER: Über o-Tolyl-, α - und β -Naphthylthiobiazolonthiol. *J. prakt. Chem.* [2] **60**, 212 (1899).
67. —, u. S. SCHNEIDER: Über Endothiophenylthiobiazolin und Endothiomethylphenylthiobiazolin. *J. prakt. Chem.* [2] **67**, 246 (1903).
68. —, u. M. STARKE: Benzolhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester. *J. prakt. Chem.* [2] **93**, 49 (1916).
69. —, u. H. v. BAUR-BREITENFELD: Über Paratolyldithiobiazolonthiol. *J. prakt. Chem.* [2] **60**, 206 (1899).
70. —, u. E. WOLPERT: Über die Einwirkung von Senfölen auf Dithiocarbazinsäuren. *Ber.* **34**, 304 (1902).
71. —, u. E. ZIEGELE: Über Thiobiazoldithiol. *J. prakt. Chem.* [2] **60**, 40 (1899).
72. BYWATER, W. G., L. A. MCGINTY and N. D. JENESE: Antihyroid studies. II. The goitrogenic activity of some imidazoles and benzimidazoles. *J. Pharmacol. Exp. Therap.* **85**, 14 (1945).

73. CAMERINO, B., and T. LA NOCE: 5-Hydroxy-7-methyl-symm.-triazolo-[4,3:c]-pyrimidine. Chem. Abstracts **55**, 19967 (1961). (Farmaceutici Italia Soc. An.) German Patent 1,074,589. Chem. Zentr. **131**, 7939 (1960).
74. CAMPBELL, N., and J. E. MCKAIL: The Preparation of the Halogenophenyl-acetic acids. J. chem. Soc. **1948**, 1251.
75. CARRINGTON, H. C.: Thiohydantoins. I. Preparation of 5:5-Disubstituted 2:4-Dithiohydantoins from the Corresponding Ketones. J. chem. Soc. **1947**, 681.
76. — The reaction between Carbon Disulphide and some -Methylamino-nitriles. J. chem. Soc. **1948**, 1619.
77. CARROLL, B. H.: Supersensitisation with merocyanine dyes, U.S. Patent 2,635,961. Chem. Abstracts **47**, 6805
78. CHATTERJI, S. K., and N. ANAND: Synthesis of some pyrimido [4,5-d]pyrimidines as potential purine antagonists. J. Sci. Ind. Res. (India) **18B**, 272 (1959); Chem. Abstracts **54**, 6745 (1960).
79. CHIEN-PEN LO: Some 1-Alkyl-2-imidazolidinethiones. J. Am. chem. Soc. **77**, 6667 (1955).
80. CHRISTIAN, J. D.: 4-Imidazolidinethiones. J. org. Chem. **22**, 396 (1957).
81. CHRZASZCZEWSKI, J., M. KOSINSKI and D. KUPSKA: Reaction between carbon disulfide and ethanolamine under the conditions of desulfurization of commercial gases by ethanolamine method. Chem. Abstracts **52**, 8507 (1958).
82. CLAPP, L. B., and J. W. WATJEN: Reactions of Ethylenimines IV — with carbon bisulfide. J. Am. chem. Soc. **75**, 1490 (1953).
83. CLAUS, A.: Über Carbothialdin. Ber. **5**, 362 (1872).
84. CLIFFORD, A. M.: Mercapto aryl thiazoles, (Wingfoot Corp.). U.S. Patent 2,070,522. Chem. Abstracts **31**, 2231 (1937).
85. COOK, A. H., and S. F. COX: Studies in the Azole Series. Part XXI. Experiments with N-Alkylamino-nitriles. J. chem. Soc. **1949**, 2337.
86. —, G. HARRIS and G. SHAW: Studies in the Azole Series. Part XV. The Reactivity of 4-Ethoxymethylene-5-thiazolones and -oxazolones. J. chem. Soc. **1949**, 1435.
87. —, and I. HEILBRON: In the Chemistry of Penicillin (H. F. CLARKE, J. R. JOHNSON, R. ROBINSON). Princeton, New York: Princeton Univ. Press.
88. — and A. L. LEVY: Studies in the azole series. Part II. The interaction of α -aminonitriles and carbon disulphide. J. chem. Soc. **1947**, 1598.
89. — — — Studies in the azole series. Part III. The interaction of aminoacet-nitrile and carbon disulphide. J. chem. Soc. **1948**, 201.
90. — — S. F. McDONALD and A. P. MAHADEVAN: Studies in the Azole Series. Part XII. Some Thiazolo-pyrimidines. J. chem. Soc. **1949**, 1064.
91. — — G. SHAW and G. HARRIS: Studies in the Azole Series. Part IV. The Preparation of some Thiazolones. J. chem. Soc. **1948**, 1056.
92. — — and E. SMITH: Studies in the Azole Series. Part XVII. The Preparation and Cyclisation Reactions of Aminocynoacetamide. J. chem. Soc. **1949**, 1440.
93. — — and E. S. STERN: Studies in the Azole Series. Part X. Some 5-Amino-2-mercapto-4-alkylthiazoles and 2:4-Dithio-5-alkylhydantoins. J. chem. Soc. **1948**, 2031.
94. —, and A. L. LEVY: Studies in the Azole Series. Part XXVI. The Action of Bases on 2-Thio-4-methyl-5-thiazolidone. J. chem. Soc. **1950**, 642.
95. —, and E. SMITH: Studies in the Azole Series. Part XX. Some Novel Syntheses of Purines and Thiazolopyrimidines. J. chem. Soc. **1949**, 2329.
96. — — Studies in the Azole Series. Part XXIII. A New Synthesis of 6-Aminopurines. J. chem. Soc. **1949**, 3001.

97. CRAWHALL, J.C., and D.F. ELLIOT: Cyclisation, Ringfission, and Acyl-migration Reactions in the Thiazoline Field. *J. chem. Soc.* **1952**, 3094.
98. CRAYEN, G.: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzenylamidoxim und p-Homobenzenylamidoxim. *Ber.* **24**, 385 (1891).
99. CREED, K.E., J. J. D'AMICO, M.W. HARMAN and R.O. ZERBE: Vulcanization Characteristics of a Series of 4-Methyl-5-Substituted-2-Thiazolethiols and their derivatives. *Ind. Eng. Chem.* **46**, 808 (1954).
100. CURTIUS, TH., A. DARAPSKY u. E. MÜLLER: Die sogenannten Pentazol-Verbindungen von J. LIFSCHITZ. *Ber.* **48**, 1624 (1915).
101. D'AMICO, J. J.: Thiazolethiols and their Derivatives. *J. Am. chem. Soc.* **75**, 102 (1953).
102. — 5-Acyl-2-mercaptothiazoles, U.S. Patent 2,704,761. *Chem. Abstracts* **50**, 10134 (1956); 2,2-Thiobis (5-acyl-4-alkylthiazoles), U.S. Patent 2,713,053. *Chem. Abstracts* **50**, 13999 (1956).
103. —, and T.W. BARTRAM: Thiazolethiols and their derivatives. *J. org. Chem.* **25**, 1336 (1960).
104. DAVES, G.D., C.W. NOELL, R.K. ROBINS, H.C. KOPPEL and A.G. BEAMAN: Potential Purine Antagonists. XXII. The preparation and Reactions of certain Derivatives of 2-Amino-6-purinethiol. *J. Am. chem. Soc.* **82**, 2633 (1960).
105. DAVIS, A.C., and A.L. LEVY: Peptide Synthesis from Heterocyclic Intermediates. Part I. 2-Thio-5-thiazolidone Derivatives of Valine, Leucine, Norleucine, Methionine, L-Tyrosine, Glutamine, α -Aminoisobutyric Acid, and Aminomalonamide. *J. chem. Soc.* **1951**, 2419.
106. DECK, J.F., and F.B. DAINS: The Synthesis of Heterocyclic Compounds by Means of Isothiourea Ethers. *J. Am. chem. Soc.* **55**, 4986 (1933).
107. DELABY, R., R. DAMIENS et R. SEYDEN-PENNE: Sur quelques propriétés des thio-2-oxo-4-thiazanes-1,3. *C. r.* **242**, 1482 (1956).
108. DELÉPINE, M.: Substituierte Carbothialdin. *Bull. Soc. chim. France* **15**, 891 (1897).
109. DESAI, R.D., R.F. HUNTER and A. RAHMAN KHAN KHALIDI: The Unsaturation and Tautomeric Mobility of Heterocyclic compounds. Part V. Benzoxazoles. *J. chem. Soc.* **1934**, 1186.
110. DONIA, R.A., J.A. SHOTTON, L.O. BENTZ and G.E.P. SMITH jr.: Reactions of mono- and di-amines with carbon disulfide. I. N,N'-dialkylethylene-diaminecarbon disulfide reactions. II. Methylene-diamine and imidazolidinecarbon disulfide reactions. *J. org. Chem.* **14**, 946—952 (1949).
111. DREYFUSS, P.D., and BELA GASPARD: Thiazolinium and penthiazolinium quarterly salts, U.S. Patent 2,677,683. *Chem. Abstracts* **49**, 1458 (1955).
112. DRUEY, J., u. B.H. RINGIER: Hydrasinderivate der Phtalazin- und Pyridazinreihe. *Helv. Chim. Acta* **34**, 209 (1951).
113. DUNBROOK, R.F., and M.H. ZIMMERMANN: A Method for the Preparation of 2-Mercaptobenzothiazole. *J. Am. chem. Soc.* **56**, 2734 (1934).
114. DÜNNER, J.: Über das Produkt der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Orthoamidophenol. *Ber.* **9**, 465 (1876).
115. ERLENMEYER, H., H. SCHULTHESS and H. BLOCH: Zur Kenntniss von Thiazolidon-(2)-Derivaten. *Helv. Chim. Acta* **30**, 1336 (1947).
116. ETLINGER, M.G.: Synthesis of the natural antithyroid factor 1-5-vinyl-2-thiooxazolidone. *J. Am. chem. Soc.* **72**, 4792 (1950).
117. EVERS, F.: Über die aus Dinaphtylsulfoharnstoff durch Addition von Alkylhaloiden entstehenden Basen und deren Umsetzungsproducte. *Ber.* **21**, 962 (1888).

118. FISCHER, H. L.: 4,4,6-Trimethyl-2-thiotetrahydro-1,3,2-oxazine, (U.S. Industrial Alcohol Co.) U.S. Patent 2,326, 732. Chem. Abstracts **38**, 894 (1944).
119. FISCHER, O., u. L. SIEDER: Über das o-Amido-p-ditolylamin. Ber. **23**, 3798 (1890).
120. FOERSTER, F.: Beitrag zur Kenntnis der Tautomerie der Thioharnstoffe. Ber. **21**, 1857 (1888).
121. FOURNEAU, E., et A. VILA: Sels et Ethers des acides alcoylaminés dithio-carboniques. Bull. Soc. chim. France **9**, 985 (1911).
122. FRÄNKEL, M.: Über Trimethylen-p-tolyldiamin und γ -Jodpropylamin. Ber. **30**, 2497 (1897).
123. FREUND, M.: Über die Einwirkung von Brom auf Senföle. Ann. Chem. **285**, 154 (1895).
124. FRIDMAN, S. G.: Condensation of o-Diamino Derivatives of 2-Methylbenzothiazole with carboxylic acids. II. Thiazolobenzimidazoles. J. Gen. Chem. U.S.S.R. **30**, 1534 (1960).
125. FRY, D. J., and B. R. D. WHITEAR: Triazaindolizines and their use as stabilizers for photographic emulsions, (Ilford Ltd.) British Patent 874,204. Chem. Abstracts **56**, 8213 (1962).
126. FUSCO, R., and C. MUSANTE: New Syntheses of heterocyclic compounds. IV. Gazz. Chim. Ital. **68**, 665 (1938). Chem. Abstracts **33**, 2518 (1939).
127. GABRIEL, S.: Zur Kenntnis des Bromäthylamins. IV. Bromäthylamin und Schwefelkohlenstoff. Ber. **22**, 1152 (1889).
128. —, u. J. COLMAN: Über α -Phenyl- β -chloräthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2Cl$. Ber. **47**, 1870 (1914).
129. —, u. W. E. LAUER: Zur Kenntnis des Propylamins. Ber. **23**, 87 (1890).
130. —, u. H. OHLE: Zur Kenntnis des Normal- und Isopropylamins. Ber. **50**, 804 (1917).
131. —, u. R. STELZNER: Über Vinylamin. Mercaptothiazolin und Salpetrigsäure. Ber. **28**, 2932 (1895).
132. GAERTNER, V. R.: Fungicidal 3-amino-2,3-dihydro-1,3-thiazine-2-thiones, (Monsanto Chem. Corp.) U.S. Patent 2,909,460. Chem. Abstracts **54**, 3463 (1960).
133. GAUL, R. J., and W. J. FREMUTH: Sulfur heterocycles II. 3-aryl- and 3-Alkyl-2-thiazolidinone 1,1-Dioxides: New Class of Cyclic Sulfones. J. org. Chem. **26**, 5103 (1961).
134. GENDELMAN, L.: Aldehyde derivatives of rhodanines and their fission products. II. Monatsh. Chem. **43**, 537 (1922). Chem. Abstracts **17**, 1469 (1923).
135. GOENAGA, A. M.: Defoliation of plants, (Diamond Alkali Co) U.S. Patent 2,832,680. Chem. Zentr. 15881 (1960).
136. GOLDENRING, A.: Über einige Derivate des Trimethyldiamine. Ber. **23**, 1168 (1890).
137. GOODRICH, Co.: 2-Mercapto-4-keto-5,6-dihydro-1,3-thiazin. British Patent 626,486. Chem. Abstracts **44**, 2573 (1950).
138. GOSHORN, R. H., and WM. W. LEVIS jr.: 1,3,4-Thiadiazole, (Sharples Chemicals Inc.) U.S. Patent 2,685,587. Chem. Abstracts **49**, 11021 (1955).
139. GRÄNACKER, CH., A. OFNER u. A. KLOPFENSTEIN: Über die Verwendung des Rhodanine zu organischen Synthesen. VI. Chinrhodin. Helv. Chim. Acta **8**, 883 (1928).
140. GRANDOLINI, G.: Benzobisthiazoles. III. Syntheses of derivatives of linear benzobisthiazole. Gazz. Chim. Ital. **90**, 1221 (1960). Chem. Abstracts **56**, 5945 (1962).
141. GRESHAM, T. L., J. E. JANSEN and F. W. SHAVER: β -Propiolactone. III. Reactions with Dithiocarbamic Acids, their salts and Thiourea. J. Am. chem. Soc. **70**, 1001 (1948).

142. GROTH, B., u. B. HOLMBERG: Stereochemische Studien. VII. Über 4-Methyl-2-thio-thiazolin-3-essigsäure. *Ber.* **56**, 289 (1923).
143. GUARESCHI, J.: Sulla carbotaldina ed altri composti solforati. *Gazz. Chim. Ital.* **8**, 246 (1878).
144. GUCCI, P.: Sopra alcuni derivati delle fenilendiammine. *Gazz. Chim. Ital.* **23**, 295 (1893).
145. GUDGEON, H., J. C. HARLAND and W. A. SEXTON: New organic S-containing compounds, (Imperial Chemical Industries) British Patent 555,795. *Chem. Abstracts* **39**, 1484 (1945).
146. GUHA, P. C.: Constitution of the so-called dithio-urazole of Martin Freund. II. New Method of synthesis, isomerism and poly-derivates. *J. Am. chem. Soc.* **44**, 1510 (1922).
147. —, and S. C. DE: A new Method for the preparation of thiocarbohydrazide: Mono- and di-thio-p-urazine. *J. chem. Soc.* **1924**, 125.
148. — Hetero-ring formations with thiocarbohydrazide. *Quart. J. Indian. Chem. Soc.* **1**, 141 (1924); *Chem. Abstracts* **19**, 2206 (1925).
149. —, and D. N. DUTTA: Formation of heterocyclic compounds from ethyl-xanthicformate. *J. Indian chem. Soc.* **6**, 65 (1929); *Chem. Abstracts* **23**, 2952 (1929).
150. —, and S. C. GUHA: Formation of heterocyclic compounds. I. Action of methyl dithiocarbazinate upon o-diketones and their monoximes and upon chlorides and esters of dibasic acids. *Quart. J. Indian chem. Soc.* **4**, 239 (1927); *Chem. Abstracts* **21**, 3199.
151. —, and M. A. HYE: Monosubstituted carbohydrazides, their typical derivatives and formation of heterocyclic compounds from them. *J. Indian. chem. Soc.* **7**, 933 (1930); *Chem. Abstracts* **25**, 3633 (1931).
152. —, and S. K. RAY: o-Aminophenylhydrazine and some interesting heterocyclic compounds derived from it. *Quart. J. Indian chem. Soc.* **2**, 83 (1925); *Chem. Abstracts* **20**, 745 (1926).
153. GUHA, K. G., and S. K. ROY-CHOUHDURY: Hetero ring formations with thiocarbohydrazide. IV. Reactions of 1-phenyl-thiocarbohydrazids. *J. Indian Chem. Soc.* **5**, 163 (1928); *Chem. Abstracts* **23**, 1397 (1929).
154. HAMER, F. M., and R. J. RATHBONE: Thiazinocyanines. Part II. Cyanines containing the Dihydro-1,3-thiazine Nucleus. *J. chem. Soc.* **243** (1943).
155. HANN, R. M.: The condensation of rhodanic acids with Isatin 3-Aryl-rhodanal- Δ 5,3'-oxindoles. *J. Am. chem. Soc.* **47**, 1189 (1925).
156. — The Condensation of the isomeric tolyl-2-thio-4-keto-thiazolidines (Rhodanic Acids) with substituted vanillines. *J. Am. chem. Soc.* **47**, 1998 (1925).
157. HEILBRON, I. M., and A. H. COOK: Organic compounds containing sulfur, (Therapeutic Research Corp. of Great Britain) British Patent 584,813. *Chem. Abstracts* **41**, 4173 (1947).
158. HENNION, G. F., and E. G. TEACH: Reaction of Acetylenic Primary Amines. *J. Am. chem. Soc.* **75**, 4297 (1953).
159. HEUGENBAERT, F. C., and J. F. WILLEMS: Unpublished results.
160. HIRANO, H.: Vitamin B₁ and related compounds. LXV. Structure of N-substituted dithiourethans. *J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 244 (1955); *Chem. Abstracts* **50**, 1830 (1956).
161. — Vitamin B₁ and related compounds. LXXI. Dehydration of N-substituted 4-hydroxythiazolidine-2-thione derivatives. *J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 1184 (1955); *Chem. Abstracts* **50**, 8602 (1956).
162. —, and T. IWATSU: Thiazolethione derivatives, (Takeda Pharmaceutical Industries Ltd.) Japanese Patent 776 (1957). *Chem. Abstracts* **52**, 4699 (1958).

163. HIRSCH, P.: Zur Kenntnis des β -Brompropylamins. III. β -Brompropylamin und Schwefelkohlenstoff. Ber. **23**, 966 (1890).
164. HLASIWETZ, H., u. J. KACHLER: Einige Abkömmlinge der Sulfocarbaminsäure. Ber. **5**, 803 (1872).
165. HOFMANN, A.W.: Zur Kenntnis der Äthylenbasen. Ber. **5**, 240 (1872).
166. — Zur Kenntnis des o-Amido-phenylmercaptans. Ber. **20**, 1788 (1887).
167. HOGGARTH, E.: 2-Benzoyldithiocarbazinic Acid and Related compounds. J. chem. Soc. **4811** (1952).
168. HOLLAND, D.O.: 2-Mercaptothiazolin-5-one, (Beecham Research Laboratories Ltd.) British Patent 689,243. British Patent 733,092. Chem. Abstracts **50**, 5764 (1956).
169. HOLMBERG, B.: Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. J. prakt. Chem. [2] **71**, 264 (1905).
170. — Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren. IV. Darstellung von Rhodaninen. J. prakt. Chem. [2] **81**, 451 (1910).
171. — Über Proprio-rhodanine 2) m Phenyl-thiocarbamin- β -thio-milchsäure und N-Phenyl-proprio-rhodanin. Ber. **47**, 162 (1914).
172. HOPKINS, C.Y.: A sulfur-containing substance from the seed of *Conringia orientalis*. Can. J. Research **16B**, 341 (1938).
173. HORCLOIS, R.J., and J. METIVIER: 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, (Soc. des Usines chim. Rhône-Poulenc) U.S. Patent 2,708,670. Chem. Abstracts **50**, 5037 (1956).
174. HOWLAND, L.H.: Mercaptothiazolines, (United States Rubber Co.) U.S. Patent 2,321,296. Chem. Abstracts **37**, 6678 (1943).
175. HUISGEN, R.: 1,3-Dipolar Cycloadditions. Proc. Chem. Soc. Oct. **1961**, 357—369, Tetrahedron letters 387 (1962).
176. — R. GRASHEY, P. LAUR u. H. LEITERMANN: 1,3-Dipolare Additionen der Azomethin-imine. Angew. Chem. **72**, 416 (1960).
177. — W. MACK and E. ANNESER: 1,3-Dipolare Additionen der Nitriloxyside an CS-Doppelbindungen. Angew. Chem. **73**, 656 (1961).
178. HUNGER, A., J. KERLE, A. ROSSI and K. HOFFMANN: Certain 1-Tert-amino lower alkyl azabenzimidazoles, (Ciba) U.S. Patent 3,004,978.
179. IAKUBOVICH, A.IA., and V. A. GINSBURG: The reaction of hydrazine with carbon disulfide. Experiments on the synthesis of diisothiocyanogen. J. Gen. Chem. U.S.S.R. (Engl. Transl.) **28**, 1002 (1958).
180. I. G. Farbenindustrie A.G.: Mercaptoarylenethiazoles, French Patent 670,229. Chem. Abstracts **24**, 1867 (1930).
181. INOUE, S.: Untersuchungen über pyrimidinderivate. Synthese von Thiazolo-[5,4:d]-pyrimidinen und verwandten Verbindungen. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **6**, 346 (1958); Chem. Zentr. 7580 (1961).
182. — Untersuchungen über Pyrimidinderivate. Synthese von Thiazolo-[5,4:d]-pyrimidinen und verwandten Verbindungen. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **6**, 349 (1958); Chem. Zentr. 7581 (1961).
183. — Untersuchungen über Pyrimidinderivate. Synthese von Thiazolo-[5,4:d]-pyrimidinen und verwandten Verbindungen. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **6**, 352 (1958); Chem. Zentr. 7581 (1961).
184. ISHISUKA, W.: Allied compounds of vitamin B₁. XIX. N-substituted thiazoline-2-thione derivatives. J. Pharm. Soc. Japan **75**, 1392 (1955); Chem. Abstracts **50**, 10081 (1956).
185. ISRAËL, M., and A.R. DAY: Preparation of Pyrido(2,3)-pyrazines, Pyrido(3,4)-pyrazines and imidazo-(b)-pyridines. J. org. Chem. **24**, 1455 (1959).

186. IJUISAWA, N.: (Fuji Phot. Film Co. Ltd.) Japanese Patent 3272 (59).
187. IVANOVA, V. A., and A. N. SHEBUEV: The Production of 2-Mercaptobenzo-thiazole. *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* **30**, 473 (1957).
188. JACOBSON, P.: Weitere Experimentalbeiträge zur Kenntnis der Umlagerung von Hydrazoverbindungen. *Ann. Chem.* **427**, 142 (1922).
189. —, u. W. FISCHER: Untersuchungen über Reduktionsproducte von Azoverbindungen. I. *Ber.* **25**, 992 (1892).
190. — G. FRANZ u. K. ZAAR: Über die saure Reduction des o-Toluol-azo-phenetols und der Brombenzolazo-phenetole. *Ber.* **36**, 3857 (1903).
191. —, u. A. FRANCKENBACHER: Über Bildungsprozesse von aromatischen Thioanhydroverbindungen. *Ber.* **24**, 1400 (1891).
192. —, u. A. HUGERSHOFF: Über Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazoverbindungen. *Ber.* **36**, 3841 (1903).
193. —, u. V. SCHENKE: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Azoverbindungen und Hydrazone. *Ber.* **22**, 3232 (1889).
194. JACOBSON, R. A.: Dithiohydantoins, (du Pont de Nemours & Co.) U.S. Patent 2,143,816. *Chem. Abstracts* **33**, 2882 (1939).
195. — N-substituted α -Aminoisobutyronitriles from Acetone Cyanohydrin. *J. Am. chem. Soc.* **67**, 1996 (1945).
196. JAMES, A. T., and E. E. TURNER: Structure and Antimalarial activity. Part IV. Benzimidazoles and Mercaptodihydroglyoxalines. *J. chem. Soc.* **1950**, 1515.
197. JANSEN, J. E., and R. A. MATHES: Some Thiazinethiols and their Intermediate Compounds. *J. Am. chem. Soc.* **77**, 2866 (1955).
198. — — Synthesis of Thiazinethiols. *J. Am. chem. Soc.* **77**, 5431 (1955).
199. JEFFREYS, R. A., and E. B. KNOTT: The Colour of Organic Compounds. Part VI. A Comparison of Isomeric Dyes from 3-Alkyl-2-thiothiazolid-4-and-5-ones. *J. chem. Soc.* **1952**, 4632.
200. JENSEN, K. A., and C. PEDERSEN: Formation of Thiadiazoles and Tetrazines in the Preparation of Thiohydrazides. *Acta. Chem. Scand.* **15**, 1124 (1961).
201. JONES, J. E., and R. E. DAMSCHRODER: Antikinking agents for X-ray film, U.S. Patent 2,759,821. *Chem. Abstracts* **51**, 117 (1957).
202. KAHAN, M.: Zur Kenntnis des Diacetonalkamins. *Ber.* **30**, 1318 (1897).
203. KALCKHOFF, F. A.: Zur Kenntnis der Amidophenole. *Ber.* **16**, 1825 (1883).
204. KALLENBERG, S.: Stereochemie der Rhodanine. *Ber.* **52**, 2057 (1919).
205. KALUZA, L.: Substituted Rhodaninic acids and their aldehyde condensation products. VIII. *Monatsh. Chem.* **30**, 701 (1909); *Chem. Abstracts* **4**, 1604 (1910).
206. KANAOKA, M.: Synthesis of related compounds of thiosemicarbazide II s-Thiazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazole derivatives. *J. pharm. Soc. Japan* **76**, 1133 (1956).
207. KATO, H., and M. OHTA: Studies on organic sulfur compounds III Sulfur-containing derivatives of dicarboxylic acid dihydrazides. *J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.* **78**, 1588 (1957); *Chem. Abstracts* **54**, 1502 (1960).
208. KATZ, L., and M. S. COHEN: Benzoxazole derivatives. I. 2-mercaptobenzoxazoles. *J. org. Chem.* **19**, 758 (1954).
209. KAWAOKA, Y.: Studies of rubber vulcanization accelerators. VII. Dimethylamine salt of mercaptobenzo-thiazol. *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **43**, Suppl. **223** (1940); *Chem. Abstracts* **35**, 2368 (1941).
210. KAWASAKI, H.: Vitamin B1 and related compounds. LXXVI. Thiol-type thiamine derivatives 7. S-Acylation of thiazolium compounds. *J. pharm. Soc. Japan* **76**, 702 (1956); *Chem. Abstracts* **51**, 429 (1957).
211. KAZAKOV, B. YA., and I. YA. POSTOVSKII: The Synthesis and some Reactions of 4-substituted Thiosemicarbazides. *Proc. Acad. Sci. USSR. Sect. Chem. (Engl. Transl.* **134**, 1077 (1960).

212. KELLY, W. J.: Mercaptobenzothiazole, U.S. Patent 1,631,871. Chem. Abstracts **21**, 2479 (1927).
213. KENDALL, J.D.: 1,2,3,4 Tetrazole compounds, (Ilford Ltd.) French Patent 915,510, U.S. Patent 2,386,869, British Patent 567,383. Chem. Abstracts **40**, 611 (1946).
214. —, and H.G. SUGGATE: The Reactivity of the Alkylthio-group in Nitrogen Ring Compounds. Part I. A General Method for the preparation of symmetrical and unsymmetrical thiocyanines. J. chem. Soc. **1949**, 1503.
215. KIMIJIMA, T., and S. MIYAMA: Thiazole derivatives as vulcanization accelerators. I. Reaction of carbondisulfide, sulfur, and thiocarbonyl. J. Soc. chem. Ind. Japan **45**, 957 (1942); Chem. Abstracts **43**, 2021 (1949).
216. — — Thiazole derivatives as vulcanization accelerators. II—IV. J. Soc. chem. Ind. Japan **46**, 264 (1943); Chem. Abstracts **43**, 2021 (1949).
217. KITAMURA, R.: Reaction between organic sulfur compounds and hydrogen peroxide. VI. Synthesis of O-aminobenzyl mercaptan and its condensation products with aldehydes (4,5-benzo-m-thiazine dihydride). J. Pharm. Soc. Japan **57**, 54 (1937); Chem. Abstracts **36**, 3804 (1942).
218. KJAER, A., and B.W. CHRISTENSEN: Isothiocyanates. XL. Glucosisausticin, a Novel Glucoside present in Seeds of *Sisymbrium austriacum* Jacq. Acta Chem. Scand. **16**, 71 (1962).
219. KNORR, L., u. P. RÖSSLER: Zur Kenntnis des Äthanolamins. Ber. **36**, 1278 (1903).
220. KNOTT, E.B.: Miscellaneous Thiazoles. J. chem. Soc. **1947**, 1656.
221. — Heterocyclyl-rhodanines and -2-thiohydantions. J. chem. Soc. **1956**, 1644.
222. — Trinuclear sensitizing dyes for photographic emulsions, (Kodak Ltd.) U.S. Patent 2,839,404. Chem. Abstracts **53**, 946 (1959).
223. —, and L. A. WILLIAMS: s-Triazole-3-thiols, (Kodak Ltd.) U.S. Patent 2,861,076. Chem. Abstracts **53**, 9251 (1959).
224. Kodak Ltd.: Emulsions photographiques et colorants applicables en particulier à leur préparation. Belgian Patent 511,167.
225. KÖNIG, H.B., u. H.A. OFFE: Verfahren zur Herstellung eines neuen Pyridinderivates, (Farbenfabrik Bayer A.G.) German Patent F 14612.
226. — W. SIEFKEN u. H.A. OFFE: Schwefelhaltige Derivate von Pyridincarbon-säuren und davon abgeleitete Verbindungen. Chem. Ber. **87**, 825 (1954).
227. KÖRNER, H.: Über einige Derivate der Dithiocarbaminoessigsäure. Ber. **41**, 1901 (1908).
228. KRÖHNKE, F., u. H. STEURNAGEL: 1,3-Dipolare Addition mit einem N-methylen-aktiven Cyclimoniumsalz. Angew. Chem. **73**, 26 (1961).
229. LAUDENHEIMER, E., u. C. PAAL: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalkohol. Ber. **25**, 2978 (1892).
230. LAASKO, P.V.: Xanthogenatuntersuchungen über schwer zersetzliche Xanthogenate. Suomen Kemistilehti **13**, 8 (1940); Chem. Zentr. 1709 (1940).
231. LEAPER, J.M.F.: Some heterocyclic derivatives of Diphenyl. J. Am. chem. Soc. **53**, 1891 (1931).
232. LEVI, T.G.: The reaction of the synthesis of mercapto-thiazoles and new dithiourethans substituted on the sulfur. Gazz. Chim. Ital. **61**, 719 (1931); Chem. Abstracts **26**, 1602 (1932).
233. — Alkyl and dialkylammonium dithiocarbamates and trithiocarbonates, and dialkylalkylidenammonium alkylidene-dithiocarbamates. Gazz. Chim. Ital. **61**, 803 (1931).
234. —, and L. GIMIGNANI: The so-called carbothialdines and alkylidenethiocarbamic acids. Gazz. Chim. Ital. **59**, 757 (1929).
235. LIEBER, E., E. OFTEDAHL, S. GRENDAL and R.D. HITES: Assignment of 5-Methylmercapto-1:2:3:4-Thiatriazole to so-called Methyl Azidodithiocarbonate. Chem. & Ind. **1958**, 893.

236. LIEBER, E., E. OFTEDAHL, C. N. PILLAI and R. D. HITES: Infrared spectrum of the so-called 5-Amino-1,2,3,4-thiatriazole. *J. org. Chem.* **22**, 441 (1957).
237. — C. N. PILLAI and R. D. HITES: Reaction of nitrous acid with 4-substituted-thiosemicarbazides. *Can. J. Chem.* **35**, 832 (1957).
238. — J. RAMACHANDRAN and R. D. HITES: Assignment of thiatriazole structure to so-called azidothiocarbonates. *J. org. Chem.* **22**, 1750 (1957).
239. —, and J. RAMACHANDRAN: Isomeric 5-(substituted-amino) thiatriazoles and 1-substituted-tetrazolinethiones. *Can. J. Chem.* **37**, 101 (1959).
240. LOB, G.: 1,2-Bis-(benzylamino)-ethane. *Rec. trav. chim.* **55**, 859 (1936).
241. LOSANITCH, S. M.: Decomposition of Dithiocarbazinates. *J. chem. Soc.* **121**, 2542 (1922).
242. LUCHMANN, A.: Beiträge zur Kenntnis der halogenisierten Amine der Fettreihe. *Ber.* **29**, 1429 (1896).
243. McCLELLAND, E. W., and C. E. SALKELD: The Possibility of Dynamic Isomerism in Certain Heterocyclic Compounds. *J. chem. Soc.* **1936**, 1143; *Chem. Abstracts* **30**, 7573 (1936).
244. McKAY, A. F., and D. L. GARMAISE: (Monsanto Canada Ltd.) Austrian Patent 213,344.
245. —, and G. R. VAVASOUR: Cyclic thioureas. *Can. J. Chem.* **32**, 59 (1954); *Chem. Abstracts* **49**, 2425 (1955).
246. McKEE, R. L., M. K. McKEE and R. W. BOST: Some Derivatives of 3-amino-4-(1-diethylamino-4-pentylamino) chlorobenzene. *J. Am. chem. Soc.* **68**, 1904 (1946).
247. MAQUENNE, L., u. E. ROUX: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf mehrwertige Aminoalkohole. *C. r.* **134**, 1589 (1902).
248. MATHES, R. A.: Mercaptothiazolines, (B.F. Goodrich Co.) U.S. Patent 2,170,059. *Chem. Abstracts* **34**, 115 (1940).
249. — Mercaptothiazoles, (B.F. Goodrich Co.) U.S. Patent 2,186,419, U.S. Patent 2,186,420, U.S. Patent 2,186,421. *Chem. Abstracts* **34**, 3537 (1940).
250. — 2-Mercaptothiazoles, (B.F. Goodrich Co.) U.S. Patent 2,603,646. *Chem. Abstracts* **47**, 8096 (1953).
251. — Some mercaptothiadiazines and their intermediate compounds. *J. org. Chem.* **17**, 877 (1952).
252. MECKE jr., R., and R. SR. MECK: Infrared spectroscopic investigations at the peptide and thiopeptide group in rings. *Chem. Ber.* **89**, 343 (1956); *Chem. Abstracts* **50**, 9879 (1956).
253. MESSER, W. E.: Vulcanization accelerators, (Belvedere Chem. Co. Ltd.) British Patent 496,560. *Chem. Abstracts* **33**, 4080 (1939).
254. MIOLATI, A.: Über das sogenannte „Rhodanäthylsulfid“. *Ann. Chem.* **262**, 74 (1891).
255. — Zur Constitution der Rhodaninsäure. *Ann. Chem.* **262**, 82 (1891).
256. — Sintesi di mercaptotiazoli. *Gazz. Chim. Ital.* **231**, 578 (1893).
257. MIYATAKE, K., S. KOJIMA, G. OTA and G. OUCHI: Thiazole derivatives II. Formation of 2-mercapto-4-methyl-5-(2-hydroxy-or acetoxyethyl) thiazole. *J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 1056 (1955); *Chem. Zentr.* 4532 (1962).
258. MINDSHOJAN, A. L., G. T. TATEWOSSJAN, A. G. TERSJAN u. Ss. P. EKMEKDSHJAN: Untersuchungen auf dem Gebiet der Indolderivate 2-(α -Alkyl- β -[2-methyl-indolyl-(3)]-äthyl)-5-mercapto-1,3,4-oxadiazole. *Chem. Zentr.* 6023 (1962).
259. MOUSSERON, M., F. WINTERITZ et M. MOUSSERON-CANET: Recherches en série alicyclique (38^e mémoire). Quelques réactions d'hétérocyclisation. *Bull. Soc. chim. France* **1953**, 737; *C. r.* **235**, 373 (1952).
260. MÜNDE, G., u. B. TOLLENS: Über die β -Bibrompropionsäure. *Ann. Chem.* **167**, 222 (1873).

261. NAGANO, T., M. ITOH and K. MATSUMURA: Preparation of Certain Derivatives of Benzoxazole. *J. Am. chem. Soc.* **75**, 2770 (1953).
262. NAGELE, H.: Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte. *Monatsh. Chem.* **33**, 941 (1912).
263. NAITO, T., u. S. INOUE: Untersuchungen über Pyrimidinderivate — 2. Mitt. — Synthese von Thiazolo-[5.4:d]-pyrimidinen und verwandten Verbindungen. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **6**, 338 (1958); *Chem. Zentr.* 7579 (1961).
264. Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast-Wetenschappelijk Onderzoek and N.V. Chemische Industrie RIDS; Fungicides, Dutch Patent 77,098. *Chem. Abstracts* **50**, 5764 (1956).
265. NEWMAN, H. E.: Über einige Derivate des Äthylphenyldiamins und Homologe desselben. *Ber.* **24**, 2191 (1891).
266. NISHIGAKI, S.: Syntheses of heterocyclic compounds of nitrogen. LIV, LIX, LX, 2-Mercapto-5-aminothiazole derivatives. *J. pharm. Soc. Japan* **71**, 771, 1248, 1252 (1951); *Chem. Abstracts* **46**, 8090, 8092 (1952).
267. NOELL, C. W., and R. K. ROBINS: Potential Purine Antagonists. XX. The Preparation and Reactions of some Methylthiopurines. *J. Am. chem. Soc.* **81**, 5997 (1959).
268. Omikron-Gagliardi Societa: 2-Amino-5-mercapto, 1,3,4-thiadiazole, German Patent 1,086,708. *Chem. Abstracts* **55**, 25992 (1961).
269. ORTH, R. E., and J. W. JONES: Cyclized substituted thioureas. I. Preparation of some 3-substituted 1,2,3,4-tetrahydroquinazoline-2-thiones and their intermediates. *J. Pharm. Sci.* **50**, 865 (1961).
270. OSMAN, A. M., and I. BASSIOUNI: 2-Arylnaphthoxazoles and some Other condensed Oxazoles. *J. org. Chem.* **27**, 558 (1962).
271. PAAL, C., u. O. COMMERELL: Über das Thiocumaron und seine Umwandlung in Thiochinazoline. *Ber.* **27**, 1866 (1894).
272. — Synthesen von Cumothiazonderivaten. *Ber.* **27**, 2427 (1894).
273. PAILER, M., and W. KUMP: 2-Amino-5-mercapto-1,3,4 thiadiazole, Austrian Patent 190,513. *Chem. Abstracts* **51**, 15593 (1957).
274. PALA, G.: Reaction between thiosemicarbazide and carbon disulfide at high temperatures. *Ann. Chim. (Rome)* **49**, 1464 (1959); *Chem. Abstracts* **54**, 13108 (1960).
275. PASHKEVICH, Y. M.: Synthesis of 3-benzylrhodanine and its derivatives. *Chem. Abstracts* **56**, 7293 (1962).
276. PESSON, M., and S. DUPIN: 3-Hydroxy-5-dialkylamino-1,2,4-triazoles and 3-mercapto-5-dialkylamino-1,2,4-triazoles. *C. r.* **253**, 1974 (1961).
277. PETRI, N.: Zum 3,6-Dithion-hexahydro-1,2,4,5-tetrazin (Dithio-p-urazin). *Z. Naturforsch.* **16b**, 767 (1961).
278. PETROW, V., and J. SAPER: Some 5-Azaquinoxalines and 4-Azabenziminazoles. *J. chem. Soc.* **1948**, 1389.
279. PINNER, A.: Über die Einwirkung von Hydrazin auf die Imidoäther. *Ber.* **30**, 1871 (1897).
280. PLOETZ, T., O. SIEFOLD u. H. RICHTZENHAIN: 3,5 Dimethyltetrahydrothiadiazine-2-thione, (Feldmühle Papier- und Zellstoffwerke A.G.) German Patent 1,003,739. *Chem. Abstracts* **53**, 18074 (1959).
281. POOT, A. L. L., and J. F. WILLEMS: Unpublished results.
282. — and F. C. HEUGEBAERT: Preparation of 6-oxo- and 6-Thioxo-5,6-Dihydro-benzimidazo[1,2-c]Quinazolines. (To be published in *Bull. Soc. Chim. Belg.*)
283. PORTER, H. D., A. WEISSBERGER and W. A. GREGORY: Alkyoxyppyrazolone couplers, (Eastman Kodak Co.) U.S. Patent 2,439,098. *Chem. Abstracts* **42**, 4081 (1948).
284. PUJARI, H. K., and M. K. ROUT: p-Tolylthiohydantion and its derivatives. *J. Indian. chem. Soc.* **31**, 937 (1956).

285. RAVAL, B.K., and J. J. TRIVEDI: Rhodanines. Part I. Synthesis of 3-Aryl/benzyl-5-alkyl/aryl-rhodanines. *J. Indian chem. Soc.* **39**, 53 (1962).
286. REBSTOCK, T.L., C.D. BALL, C.L. HAMNER and H.M. SELL: The Synthesis of several Acid Analogs of 2-Mercaptobenzimidazole. *J. Am. chem. Soc.* **78**, 5831 (1956).
287. REDEMANN, C.E., R.N. ICKE and G.A. ALLES: Organic Syntheses Collective, vol. III, p. 763. New York: John Wiley & Sons Inc.,.
288. REDTENBACHER, F.: Über das Carbothialdin. *Ann. Chem.* **65**, 43 (1848).
289. RICHARDSON, A., and E.D. AMSTUTZ: Study on the synthesis and chemistry of the 5,6-dihydroimidazo[ij] quinoline series. *J. org. Chem.* **25**, 1138 (1960).
290. RIECHE, A., G. HILGETAG, A. MARTINI, O. NEJEDLY and J. SCHLEGEL: New compounds with bactericidal fungicidal and virostatic activity. I. 2-Thio-tetrahydro-1,3,5 thiadiazine (carbothialdine) and dithiocarbamic acid salts, German Patent (DDR) 20,634. *Arch. Pharm.* **293**, 957 (1960); *Chem. Abstracts* **55**, 6494 (1961).
291. ROBINS, R.K.: Potential Purine Antagonists. I. Synthesis of some 4,6-substituted Pyrazolo[3,4-d]pyrimidines. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 786 (1956).
292. ROSEN, A.A.: Synthesis of Oxazoline-2-thiol from 2-Aminoalcohols. *J. Am. chem. Soc.* **74**, 2994 (1952).
293. ROUT, M.K.: Rhodamine-N-Salicylic acid and its use in the estimation of Thorium. *J. Ind. chem. Soc.* **33**, 683 (1956).
294. ROUX, E.: Galaktamin. *Ann. Chim. (Paris)* [8] **1**, 72 (1904).
295. Ruhrchemie A.G.: Procédé de préparation de la 2-mercapto-6-méthyl-penthiiazoline. French Patent 1,094,167.
296. RUIZ, C., y L. LIBENSON: Ethylenethiourea. *Anales asoc. Quim. Argentina* **18**, 37 (1930); *Chem. Abstracts* **24**, 5726 (1930).
297. SACHS, F.: Dihydrothioperimidon und Phtalsäureanhydrid. *Ann. Chem.* **365**, 141 (1909).
298. SAGURA, J.J., and C.C. UNRUH: Light-sensitive rhodanine esters of maleic anhydride copolymers, U.S. Patent 2,824,087. *Chem. Abstracts* **52**, 8810 (1958).
299. SAMUEL, J.M.D.A.: Thiohydantoin compounds, British Patent 667,122. *Chem. Abstracts* **47**, 1733 (1953).
300. SANDSTRÖM, J.: The ethyldithiocarbonylhydrazides and its hydrazones. *Arkiv Kemi* **4**, 297 (1952).
301. — Mercaptothiadiazines and N-aminothiazolethiones. *Arkiv Kemi* **7**, 249 (1954); *Chem. Abstracts* **50**, 313 (1956).
302. — Carboxy dithiocarbonylhydrazides and N-aminorhodanines. *Arkiv Kemi* **8**, 487 (1955).
303. — Mercaptothiadiazines and 3-aminothiazolethiones. *Arkiv Kemi* **9**, 127 (1955); *Chem. Abstracts* **50**, 13049 (1956).
304. — Cyclization of Thiocarbonylhydrazide and its mono-hydrazones. Part III. Reactions with carbon Disulphide in Pyridine. *Acta Chem. Scand.* **15**, 1295 (1961).
305. — The true Dithio-p-urazine and some related Sym-tetrazine Derivatives. *Acta Chem. Scand.* **15**, 1575 (1961).
306. SATO, T., and M. OHTA: Sulfur-containing heterocyclic compounds. II. Reaction of potassium 3-benzoyldithiocarbamate and monochloroacetic acid and its ester. *J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 1535 (1955); *Chem. Abstracts* **50**, 10727 (1956).
307. — Sulfur-containing heterocyclic compounds. VII. Reaction of dithiocarbamate and α -halo ketones. *J. Pharm. Soc. Japan* **77**, 771 (1957); *Chem. Abstracts* **51**, 17941 (1957).

308. SCHIPPER, E., E. CHINERY and J. NICHOLS: Derivatives of 2-Amino-1,3-propanedial. *J. org. Chem.* **26**, 4145 (1961).
309. SCHÖNBERG, A.: The constitution and isomerism of certain triazole derivatives of the imine type in the light of the Bredtrule and the theory of resonance. *J. chem. Soc.* **1938**, 824.
310. SCHUBART, L. H.: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Kaliumverbindung des p-Homobenzenylamidoxims. *Ber.* **22**, 2441 (1889).
311. SEBRELL, L. B., and C. E. BOORD: The preparation and properties of 1-Mercaptobenzothiazole, its homologs and derivatives. *J. Am. chem. Soc.* **45**, 2390 (1923).
312. SEIDEL, F., u. W. FAATZ: Ein Beitrag zur gemeinsamen Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff auf Aceton. *Angew. Chem.* **71**, 578 (1959).
313. SEMON, L., and T. F. FORD: Mercapto arylene thiazoles. (B. F. Goodrich Co.) U.S. Patent 2,001,587. *Chem. Abstracts* **29**, 4377 (1935).
314. SERGEEV, G., and S. A. IVANOVA: Oxazolines and Thiazolines. II. Obtaining μ -mercaptooxazoline. *J. Gen. Chem. USSR* **7**, 1495 (1937); *Chem. Abstracts* **32**, 2534 (1938).
315. SCHINKLE, S. D.: 2-Mercaptothiazoline, (United States Rubber Co.) U.S. Patent 2,328,929. *Chem. Abstracts* **38**, 982 (1944).
316. SHIRAKAWA, K.: 1-Mercapto-s-triazolo[3,4-b]pyrimidine, (Takeda Pharmaceutical Industries Ltd.) Japanese Patent 8072 (1958). *Chem. Abstracts* **54**, 4635 (1960).
317. — Untersuchungen über Pyrimidinderivate. *J. Pharm. Soc. Japan* **78**, 1395 (1958); *Chem. Zentr.* 1170 (1960).
318. — Pyrimidine derivatives. IV. 2-Nitroaminopyrimidines. *J. Pharm. Soc. Japan* **79**, 1482 (1959); *Chem. Abstracts* **54**, 11038 (1960).
319. — Pyrimidine derivatives. VII. 1,2,4-Triazolopyrimidines. *J. Pharm. Soc. Japan* **80**, 952 (1960); *Chem. Abstracts* **54**, 24762 (1960).
320. — Pyrimidine derivatives. IX. Mercapto-s-triazolopyrimidines, (Takeda Pharmaceutical Industries Ltd.). *J. Pharm. Soc. Japan* **80**, 1542 (1960); *Chem. Abstracts* **55**, 10450 (1961).
321. SHOTTON, J. A.: 1,3,6-Thiadiazepine-2-thiones, (Firestone Tire and Rubber Co.) U.S. Patent 2,514,219. *Chem. Abstracts* **44**, 9720 (1950).
322. —, and R. A. DONIA: Vulcanization of rubbers by means of 2,5-dialkyl tetrahydro-1,2,5-thiadiazine-6-thiones, (Firestone Tire and Rubber Co.), U.S. Patent 2,514,200. *Chem. Abstracts* **45**, 384 (1951).
323. SIEFKEN, W., u. H. B. KÖNIG: Verfahren zur Herstellung von ausschließlich in 5-Stellung substituierten 2-Mercapto-1-ox-3,4-diazolen, (Farbenfabriken Bayer A. G.) German Patent DRP. 950,639.
324. SKULSKI, M., D. L. GARMAISE and A. F. McKAY: Structures and chemistry of the products from the reaction of amino alcohols with carbon disulfide. *Canad. J. Chem.* **34**, 815 (1956); *Chem. Abstracts* **51**, 371 (1957).
325. SMITH jr., G. E. P.: Vulcanization accelerator, (Firestone Tire & Rubber Co.) U.S. Patent 2,445,724. *Chem. Abstracts*, **42**, 8018 (1948).
326. —, and J. A. SHOTTON: 2,5-Disubstituted-tetrahydro-1,2,5 thiadiazines, (Firestone Tire and Rubber Co.) U.S. Patent 2,537,633. *Chem. Abstracts* **45**, 5727 (1951).
327. SOKOLOV, S. V., and I. YA. POSTOVSKII: Isoxazole Compounds. III. Synthesis of some Isoxazolylazoles. *J. Gen. Chem. U.S.S.R. (Engl. Transl.)* **30**, 1764 (1960).
328. SOMERVILLE, W. T., and C. N. ANDERSEN: Preparation of 2-Thiooxazolidones from substituted dithiocarbamylacetic acids. *J. org. Chem.* **25**, 656 (1960).

329. SPERRY, R.L.: Alkali ω -cyanoguanidodithiocarbonates, (American Cyanamid Co.) U.S. Patent 2,368,894. Chem. Abstracts **40**, 356 (1946).
330. STERN, A.: Über die Einwirkung von Ketonen auf Phenylthiocarbaminsäure. J. prakt. Chem. [2] **60**, 233 (1899).
331. STEVENSON, H.B.: 2-Mercaptothiazoline, (du Pont de Nemours & Co.) U.S. Patent 2,364,398, U.S. Patent 2,364,399. Chem. Abstracts **39**, 3556 (1945).
332. STIEGLITZ, J.: Über das Verhalten der Amidoxime gegen Diazobenzolverbindungen. Ber. **22**, 3148 (1889).
333. STRAUSS, E.: Über Aminopropanol-(2.1) und Aminobutanol-(2.3). Ber. **33**, 2825 (1900).
334. STRUBE, R.E.: 3-Acyl-amidorhodanine, (Upjohn Co.) U.S. Patent 2,784,347. Chem. Zentr. 16863 (1960).
335. — n-(p-Acetylamino-phenyl)Rhodanine. Org. Synth. **39**, 1 (1959).
336. STURGIS, B.M.: 2-Mercaptothiazolines, (du Pont de Nemours & Co.) U.S. Patent 2,299,938. Chem. Abstracts **37**, 1726 (1943).
337. —, and J. J. VERBANC: 2-Mercaptothiazolines, (du Pont de Nemours & Co.) U.S. Patent 2,273,424. Chem. Abstracts **36**, 3812 (1942).
338. SYKES, P., and A.R. TODD: Aneurin. Part X. The Mechanism of Thiochrome Formation from Aneurin and Aneurin Disulphide. J. chem. Soc. **1951**, 534.
339. TAKAHASHI, T., and A. KOSHIO: Syntheses of heterocyclic compounds of nitrogen (CII). J. Pharm. Soc. Japan **76**, 1388 (1956); Chem. Abstracts **51**, 6634 (1957).
340. — Syntheses of heterocyclic compounds of nitrogen (CXVI). J. Pharm. Soc. Japan **79**, 291 (1959); Chem Abstracts **53**, 15076 (1959).
341. — Syntheses of heterocyclic compounds of nitrogen (CXIX). Syntheses of oxazolopyridines and related compounds. Pharm. Bull. (Tokyo) **7**, 720 (1959); Chem. Abstracts **55**, 23492 (1961).
342. — T. NAITO and S. INOUE: Pyrimidine derivatives. I. Synthesis of thiazolo-[5,4-d]-pyrimidines and related compounds. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **6**, 334 (1958); Chem. Abstracts **53**, 1359 (1959).
343. —, and S. NISHIGAKI: Syntheses of heterocyclic compounds of nitrogen (LXXV). J. Pharm. Soc. Japan **73**, 1071 (1953); Chem. Abstracts **48**, 12081 (1954).
344. — J. OKADA, A. ASSAI and K. KOSHI: Syntheses of heterocyclic compounds of nitrogen (CI). J. Pharm. Soc. Japan **76**, 979 (1956); Chem. Abstracts **51**, 2739 (1957).
345. — K. UEDA and T. ICHIMOTO: Pyridine derivatives containing sulfur (XLIV). Pharm. Bull. (Japan) **3**, 356 (1955); Chem. Abstracts **50**, 16770 (1956).
346. —, and O. YAMASHITA: The Syntheses of heterocyclic compounds of nitrogen (CIII). Pharm. Bull. (Japan) **4**, 20 (1956); Chem. Abstracts **51**, 2741 (1957).
347. —, and F. YONEDA: The syntheses of heterocyclic compounds of nitrogen (CIII). The syntheses of derivatives of 3-hydroxypyridine. Pharm. Bull. (Tokyo) **5**, 350 (1957); Chem. Abstracts **52**, 13722 (1958).
348. TAKEDA, J.: Phenylthiazoline mercapten and its derivatives. J. Pharm. Soc. Japan **422**, 281 (1917); Chem. Abstracts **11**, 2456 (1917).
349. TANASESCU, I., u. I. DÉNES: Thiazolochinoline. III. Über eine Ringspaltung in der Reihe des Thiazolo-[4,5-b] chinolins. Chem. Ber. **91**, 1601 (1958).
350. — u. G.H. RUSU: Thiazolochinoline. II. Im Thiazolkern substituierte Thiazolo [5,4-b] Chinoline. Chem. Ber. **90**, 1295 (1957).
351. — — Thiazolochinoline. IV. Über die Chlorierung der 2-Mercaptoderivate des Thiazolo [4,5-b]- und -[5,4-b] chinolins. Chem. Ber. **92**, 869 (1959).
352. TANIYAMA, H., and S. TAKEMURA: Thiazole derivatives. I. Synthesis of 4-thiazolidinone. J. Pharm. Soc. Japan **73**, 164 (1953); Chem. Abstracts **47**, 12360 (1953).

353. TANIYAMA, H., B. YASUI, N. TAKAHARA and H. UCHIDA: Chemotherapeutics for Mycobacterium tuberculosis. XVIII. Chem. Abstracts **54**, 6689 (1960).
354. TARBELL, D. S., C. W. TODD, M. C. PAULSON, E. G. LINDSTROM and V. P. WYSTRACH: The Synthesis of some substituted Thiocarbazonos. J. Am. chem. Soc. **70**, 1381 (1948).
355. TARLTON, E. J., and A. F. MCKAY: Amino acids. IV. Reactions of glycine and β -alanine with carbon disulfide. Canad. J. Chem. **36**, 496 (1958); Chem. Abstracts **52**, 12767 (1958).
356. TAYLOR jr., E. C., W. H. GUMPRECHT and R. F. VANCE: The Synthesis of some s-Triazolo (4,3-b)-as-triazines. J. Am. chem. Soc. **76**, 619 (1953).
357. TEPPERA, J., and L. B. SEBRELL: Researches on Mercaptothiazoles. J. Am. chem. Soc. **49**, 1748 (1927).
358. THORN, G. D.: 1-Alkyl-2-imidazolidinethiones. Canad. J. Chem. **33**, 1278 (1955); Chem. Abstracts **50**, 4130 (1956).
359. TIEMANN, F.: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Asoxime. Ber. **22**, 2391 (1889); — Über Schwefelhaltige Umwandlungsprodukte der Amidoxime. Ber. **24**, 369 (1891).
360. TREIBER, E.: Über die Bildungsbedingungen einiger Xanthogenate und die Lichtabsorption der Xanthogenatgruppe. Monatsh. Chem. **82**, 53 (1951).
361. TYURENKOVA, G. N., E. J. SILINA and I. YA. POSTOVSKII: N-Substituted derivatives of benzimidazole and their flotation properties. Zhur. Prikl. Khim. **34**, 2327 (1961); Chem. Abstracts **56**, 7303 (1962).
362. UEDA, H., and M. OHTA: Sulfur-containing heterocyclic compounds. III. Structure of 3-aminorhodanine. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **77**, 385 (1956); Chem. Abstracts **52**, 401 (1958).
363. UNOKI, MAKOTO: Thiazolidine-2-thio derivatives. J. Pharm. Soc. Japan **75**, 1421 (1955); Chem. Abstracts **50**, 10081 (1956).
364. URBSCHAT, E., u. B. HOMEYER: Nematocides for soil treatment, (Farbenfabriken Bayer A. G.) German Patent DBP. 1,120,801. Chem. Abstracts **56**, 11606 (1962).
365. VAN ALLAN, J. A., and B. D. DEACON: 2-Mercaptobenzimidazole. Org. Synth. **30**, 56 (1950).
366. VAN ALPHEN, J.: On aliphatic polyamines. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **55**, 415 (1936).
367. VAUGHN, R. S., and F. R. BEAN: 7-substituted 2-imidazolidinethione, (Eastman Kodak Co.) U.S. Patent 2,596,742. Chem. Abstracts **46**, 10989 (1952).
368. VISCONTINI, M., u. K. ADANK: Synthese einiger thiooxalidone. Helv. Chim. Acta **33**, 2251 (1950).
369. VON KÖNIG, A.: Procédé de production de plaques de tirage planographique ayant un support en aluminium, (Agfa A. G.) Belgian Patent 595,431.
370. VON NIEMENTOWSKI, S.: Über neue Arten der Anhydroverbindungen. Ber. **32**, 1456 (1899).
371. VON WALTHER, R., and H. ROCH: Zur Kenntnis der Thiazole. J. prakt. Chem. [2] **87**, 27 (1913).
372. WAGNER, A.: Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte. Monatsh. Chem. **27**, 1233 (1906).
373. WARE, E.: The chemistry of the Hydantoin. Chem. Rev. **46**, 403 (1950).
374. WHEELER, H. L., and H. F. MERRIAM: Researches on thiocyanates and isothiocyanatus. J. Am. chem. Soc. **24**, 445 (1902).
375. — B. H. NICOLET and T. B. JOHNSON: Hydantoin. CXCIV. The action of acylthioncarbamates, acyldithiocarbamates and acylamidodithiocarbonates on α -amino acids 2-Thiohydantoin. Am. Chem. J. **46**, 456 (1911); Chem. Abstracts **6**, 356 (1912).

376. WILEY, P. F.: In the Chemistry of Heterocyclic Compounds. WEISSBERGER — vol. 10 — The 1,2,3 and 1,2,4 Tetrazines p. 193—195 — Tetrazines and Pentazines. New York: Interscience 1958.
377. WILL, W.: Über die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbindungen. Ber. **15**, 338 (1882).
378. —, u. O. BIELSCHOWSKI: Einwirkung von Jodalkylen auf Ditolythioharnstoffe. Ber. **15**, 1309 (1882).
379. WILLEMS, J. F.: Unpublished results.
380. —, and F. C. HEUGEBAERT: Unpublished results.
381. — A. L. L. POOT and R. F. JANSSEN: Unpublished results.
382. — G. SEVENS, I. BRINCKMAN and G. F. VAN VERLEN: Verbetering van de beeldtint in de zilvercomplexdiffusie-overdrachtswerkwijze, (Gevaert Photo-Producten N.V.) Belgian Patent 619,379.
383. WILLIAMS, L. A.: The structure of certain polyazaindenes. Part VI. The structure of some products obtained from 3-Amino-1,2,4-triazoles with acetylacetone and ethyl-acetoacetate. J. chem. Soc. **1960**, 1829.
384. WINTERNITZ, F., M. MOUSSERON et R. DENNILAULER: Mercapto et imino-hexahydrobenzothiazolines et thiazolidines stéréoisomères. Bull. Soc. Chim. France **1956**, 1228.
385. WOLFHEIM, F.: Über β -Phenyl- β -chlor-äthylamin. C. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Ber. **47**, 1449 (1914).
386. YAMAMOTO, Y., and T. TAKAHASHI: Pyridine derivatives containing sulfur. XXXII. Synthesis of pyridothiazoles. J. Pharm. Soc. Japan **71**, 662 (1951); Chem. Abstracts **46**, 8109 (1952).
387. — — Pyridine derivatives containing sulfur. XXXIV. Synthesis of 2-Alkyl-mercapto-5-chloro (and ethoxy) pyrido[3,2-d] thiazole and related compounds. J. Pharm. Soc. Japan **71**, 920 (1951); Chem. Abstracts **46**, 8110 (1952).
388. YOSHIDA, S., and M. ASAI: Chemotherapeutics. III. Interaction of isonicotinic acid hydrazide and thiocyanic acid. J. Pharm. Soc. Japan **74**, 496 (1953); Chem. Abstracts **49**, 10937 (1955).
389. YOUNG, R. W., and K. H. WOOD: The cyclization of 3-acyldithiocarbazate esters. J. Am. chem. Soc. **77**, 400 (1955).
390. YURYEV, Y. K., and S. V. DYATLOVITSKAYA: Ethylene sulfide in the synthesis of heterocyclic compounds with two hetero atoms. V. Synthesis of 3-arylthiazolidinethiones-2. J. Gen. Chem. USSR. **27**, 3190 (1957).
391. ZIENTY, F. B.: Cyclic Thioureas. J. Am. chem. Soc. **68**, 1388 (1946).
392. —, and R. C. THIELKE: Derivatives of N,N'-dicyclohexylethylenediamine. J. Am. chem. Soc. **67**, 1040 (1945).
393. ZINNER, H., and K. NIENDORF: Benzazoles. III. The tautomerism of benzoxazolinethione. Chem. Ber. **89**, 1012 (1956); Chem. Abstracts **51**, 2736 (1957).
394. —, u. W. SCHRITT: Benzazole. 16. Mitt. Alkylierung, Acylierung und Hydroxymethylierung von DL-trans-Hexahydrobenzoxazolthion. J. prakt. Chem. [4] **15** (287), 72 (1961).
395. ZUBAROVSKII, V. M., and T. M. VERBOVSKAYA: Synthesis of thiazole derivatives. XII. Benzothiazolylrhodanines. Zhur. Obschei. Khim. **27**, 3275 (1957).
396. ZUBER, F., u. E. SORKIN: Über die Herstellung einiger N-substituierter Rhodaninderivate. Helv. Chim. Acta **35**, 1744 (1952).

(Abgeschlossen im Juni 1963)

Dr. J. F. WILLEMS, Gevaert Photo-Producten N. V.
Mortsel (Antwerpen) Belgien