

# Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 17. Mitt.<sup>\*,1</sup>:

Silylsubstituierte Semicarbazide und Hydrazindicarbon-  
säurederivate

Von

Ulrich Wannagat und Carl Krüger<sup>2</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz  
und dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 19. Oktober 1962)

Semicarbazide lassen sich durch Chlorsilane nicht, durch Aminosilane nur unzulänglich substituieren. Man erhält aber Zugang zu der Verbindungsklasse der Silylsemicarbazide wie auch zu Silylhydrazindicarbonsäurederivaten über die Umsetzung von Silylhydrazinen mit Trimethylsilyl-N-cyanat oder mit Phenylisocyanat. Die Verbindungen sind in der Regel außerordentlich hydrolyseempfindlich, sie spalten die Silylgruppen leicht ab und sind nur schwer in völlig reinem Zustand zu fassen. Die Hydrolyseprodukte ermöglichen eine Zuordnung der Struktur der eingesetzten Silylhydrazine im Hinblick auf die Stellung der Silylgruppe am N- oder N'-Atom der Hydrazine, da Phenylisocyanat stets nur mit einem an das Stickstoffatom gebundenen H-Atom reagiert.

## 1. Einführung

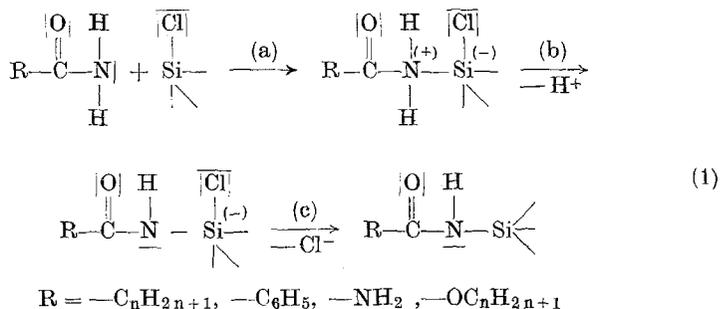
Carbonamidgruppen, mögen sie an Organo-, Amino- oder Alkoxygruppen gebunden sein (Säureamide, Harnstoffe, Urethane), reagieren direkt nicht mit Trialkylchlorsilanen<sup>1</sup>. Es scheint, daß die schwache Base „Carbonamid“ nicht in der Lage ist, dem für die Umsetzung nötigen

\* Zugleich 6. Mitt. über Hydrazin—Silicium-Verbindungen; 5. Mitt. vgl. 7.

<sup>1</sup> 16. Mitt.: J. Pump und U. Wannagat, Mh. Chem. **93**, 352 (1962).

<sup>2</sup> Auszug aus der Diplomarbeit C. Krüger, T. H. Aachen 1960.

primären Additionskomplex (1a) ein Proton zu entziehen (1b), was das Abstoßen eines Chloridions (1c) und damit die endgültige Silylsubstituierung zur Folge haben würde:



Dieser lähmende Einfluß der Carbonyl- auf die benachbarte Aminogruppe sollte bei Carbonylhydraziden RCONHNH<sub>2</sub> nicht mehr vorhanden, daher eine Silylierung der freien NH<sub>2</sub>-Gruppe mit Chlorsilanen — wie bei Organohydrazinen<sup>3</sup> — möglich sein. Es zeigte sich jedoch, daß weder bei direkter Umsetzung der Reaktionspartner<sup>4</sup> noch in Lösungen in Dioxan oder Dimethylformamid<sup>2</sup> eine solche Substituierung auftritt.

De Benneville und Hurwitz<sup>5</sup> gelang es, Carbonamide mit Chlorsilanen in Gegenwart der stärkeren Base Trimethylamin als Protonenfänger zu silylsubstituierten Carbonamiden umzusetzen. Wir nahmen jedoch von analogen Untersuchungen bei Carbonylhydraziden Abstand, nachdem wir auf anderen Wegen Zugang zu silylsubstituierten Semicarbaziden gefunden und erkannt hatten, daß es sich dabei um außerordentlich empfindliche Verbindungen handelt, deren Darstellung um ihrer selbst willen nicht lohnend schien.

Diese anderen Wege boten sich einmal in der Umsetzung der Carbonylhydrazide mit Hexamethyldisilazan (vgl. <sup>1</sup>), zum anderen in der Addition von Cyanaten an Silylhydrazine an (vgl. <sup>6</sup>), wobei besonders der letztere zum Erfolg führte. Er brachte zugleich eine Beweisführung für die Struktur der eingesetzten Silylhydrazine<sup>7</sup>, die uns durch Ultrarotspektren und Eigenschaften allein nicht gesichert genug erschienen.

<sup>3</sup> U. Wannagat und W. Liehr, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 341 (1959).

<sup>4</sup> Dissertation W. Liehr, T. H. Aachen 1958.

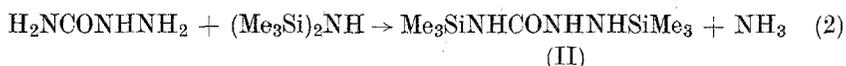
<sup>5</sup> P. L. de Benneville und M. J. Hurwitz, U. S. Pat. 2876209 (1959).

<sup>6</sup> U. Wannagat, H. Bürger, C. Krüger und J. Pump, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

<sup>7</sup> U. Wannagat, C. Krüger und H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

2. Zur Umsetzung von Hydraziden mit Hexamethyldisilazan<sup>8</sup>

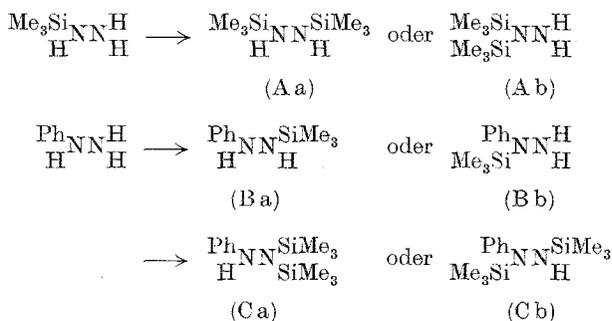
Erhitzt man Semicarbazid längere Zeit mit Hexamethyldisilazan, so erhält man mit 20% Ausbeute etwa nach der Gleichung<sup>9</sup>



ein kristallines, schwach rosa verfärbtes, sehr hydrolyseempfindliches Produkt. Es läßt sich durch Sublimation im Hochvakuum reinigen, doch streuen auch dann noch die Analysendaten und Molekulargewichte stark, so daß nur auf die Anwesenheit von II im Gemisch mit Verunreinigungen geschlossen werden kann. Carbohydrazid,  $\text{CO}(\text{NHNH}_2)_2$ , reagierte mit Hexamethyldisilazan ebenfalls unübersichtlich, bisweilen sprang die Reaktion nicht an, bisweilen lief sie heftig ab, ohne dabei aber zu silylsubstituierten Produkten zu führen.

## 3. Strukturbeweis für Silylhydrazine mit Hilfe von Phenylisocyanat

Für die früher dargestellten mehrfach silyl-<sup>10</sup> und silyl/phenylsubstituierten<sup>3, 7</sup> Hydrazine schien es ratsam, die als wahrscheinlich erkannten Strukturen auf einem weiteren Weg zu beweisen. So hätte beispielsweise die erneute Silylierung des monosilylsubstituierten Hydrazins nicht nur am zweiten (Aa), sondern am gleichen N-Atom erfolgen können (Ab). Analoges galt für die Darstellung des Phenyl-silyl-hydrazins oder des Phenyl-bis-(silyl)-hydrazins:



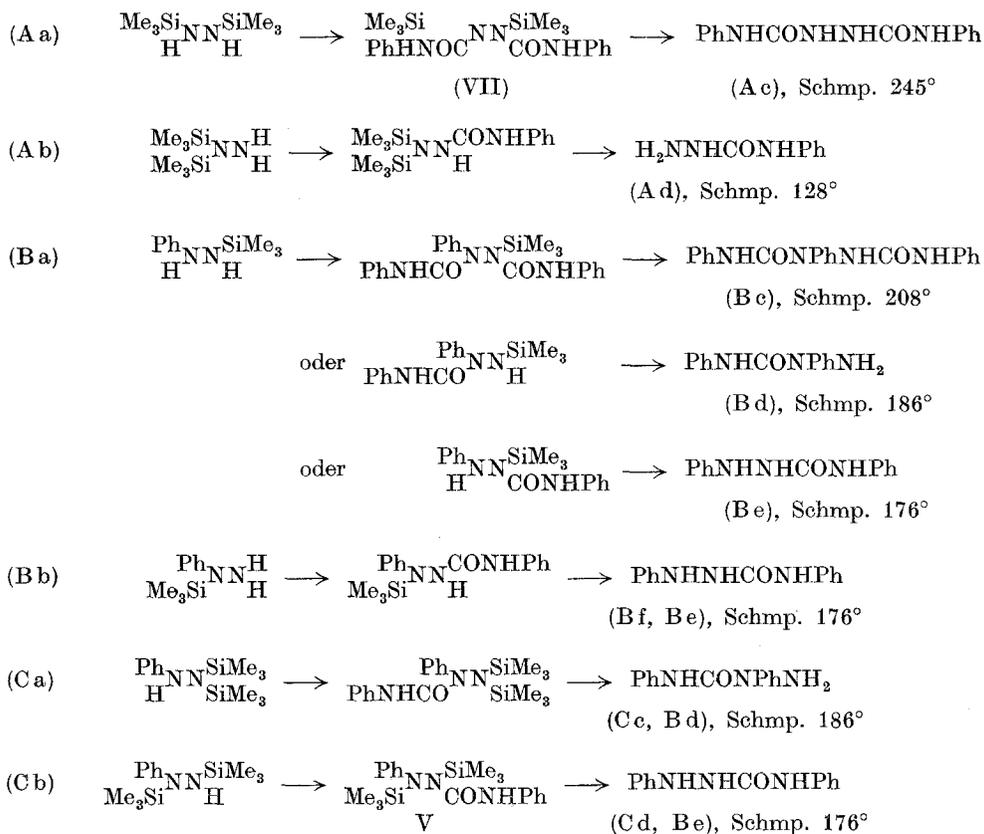
Während in den Verbindungen A und B die IR-Spektren zwischen NH- und  $\text{NH}_2$ -Gruppen zu unterscheiden gestatten, ist dies bei C nicht mehr möglich. Hier besitzt die Umsetzung mit Phenylisocyanat und nachfolgende Hydrolyse eine Schlüsselstellung in der Strukturaufklärung.

<sup>8</sup> Nach Versuchen von *J. Pump*, Dissertation T. H. Aachen 1962.

<sup>9</sup> Me = Methyl, Ph = Phenyl, Et = Äthyl, Bu = Butyl.

<sup>10</sup> *U. Wannagat* und *W. Liehr*, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 129 (1958).

Da PhNCO jeweils nur mit einem H-Atom pro N-Atom reagiert, mußten die Verbindungen A, B und C daraus wie folgt hervorgehen:



Es ergab sich, daß das Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (A) eindeutig zu Hydrazindicarbonsäuredianilid (A c) weiterreagiert, im Ausgangsprodukt also die Struktur (Aa) eines N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazins vorgelegen haben mußte. Hätte von den beiden NH-Gruppen unglücklicherweise nur eine mit PhNCO reagiert, so wäre mit dem 4-Phenylsemicarbazid als Endprodukt keine Unterscheidung zwischen (Aa) und (Ab) zu treffen gewesen.

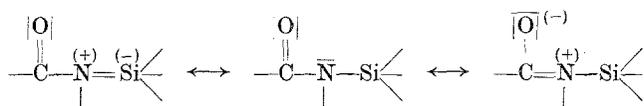
Die Umsetzung des Phenyl-trimethylsilyl-hydrazins (B) führte hauptsächlich zu 1,4-Bis-(phenyl)-semicarbazid (Be, Bf), es konnte also (Ba) wie (Bb) vorgelegen haben. Bei erschöpfender Behandlung mit PhNCO war jedoch auch 1,3,6-Tris-(phenyl)-hydrazodicarbonyldiamid (Bc) unter den Hydrolyseprodukten zu finden, es mußte also im Verein mit anderen Ergebnissen<sup>7</sup> N-Phenyl-N'-trimethylsilyl-hydrazin (Ba) die Ausgangssubstanz gewesen sein.

Das Phenyl-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (C) ergibt eindeutig 1,4-Bis-(phenyl)-semicarbazid (Cd), es lag dementsprechend als N-Phenyl-N,N'-(trimethylsilyl)-derivat vor. Wir hatten anfangs bei seiner Synthese angenommen, daß es sich um die in N',N' zweifach silylsubstituierte Verbindung handeln würde<sup>11</sup>.

Das gleiche galt für das aus (Ba) nach Metallierung und Umsetzung mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J dargestellte Phenyl-äthyl-trimethylsilylhydrazin, für das wir anfangs Phenyl in N- und Äthyl wie Trimethylsilyl in N'-Stellung vermutet hatten<sup>11</sup>, dessen Phenyl-isocyanatreaktion mit anschließender Hydrolyse aber die Struktur N-Phenyl-N-äthyl-N'-trimethylsilyl-hydrazin sicherstellte<sup>7</sup>.

#### 4. Zur Isolierung der silylsubstituierten Semicarbazide

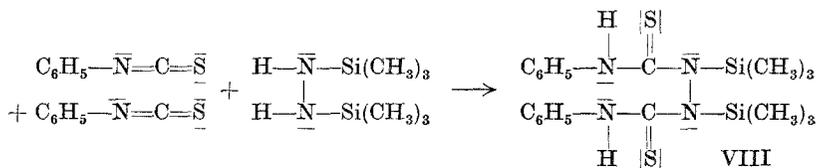
Es lag nahe, die im vorhergehenden Abschnitt als Zwischenprodukte auftretenden silylsubstituierten Semicarbazide und Hydrazodicarbonsäure-dianilide zu isolieren. Dies gelang nur unvollkommen, da die Verbindungen ungemein hydrolyseempfindlich und trotz größter Vorsichtsmaßnahmen nie ganz rein abzufangen und zur Analyse zu bringen sind. Es mag dies auf mesomere Verschiebungen im Molekelgerüst zurückzuführen sein:



In der linken Grenzformel liegt eine hydrolysegeschützte SiN(d<sub>π</sub>—p<sub>n</sub>)-Bindung vor, während in der rechten das Si-Atom nucleophilen Angriffen (wie dem des H<sub>2</sub>O) über die unbesetzten d-Orbitale preisgegeben ist;

— ganz allgemein werden Silylgruppen aus einer  $\begin{array}{c} \text{(+)} \\ | \\ \text{---N}^{\oplus}\text{---Si}^{\ominus} \\ | \quad | \end{array}$ -Gruppierung heraus leicht hydrolytisch abgespalten<sup>12</sup>.

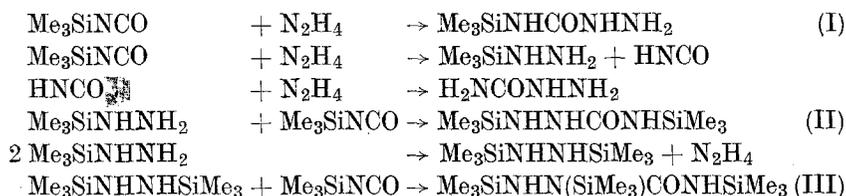
Demnach mußte bei Verwendung einer CS- anstelle einer CO-Gruppe infolge der geringeren elektronensaugenden Wirkung des S die linke Grenzformel bevorzugt und eine größere Stabilität des Silylderivats gewährleistet sein. In der Tat ließ sich das Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin (Aa) leicht mit Phenyl-isothiocyanat zu stabilem N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin-N,N'-bis-(thiocarbonsäureanilid) umsetzen:



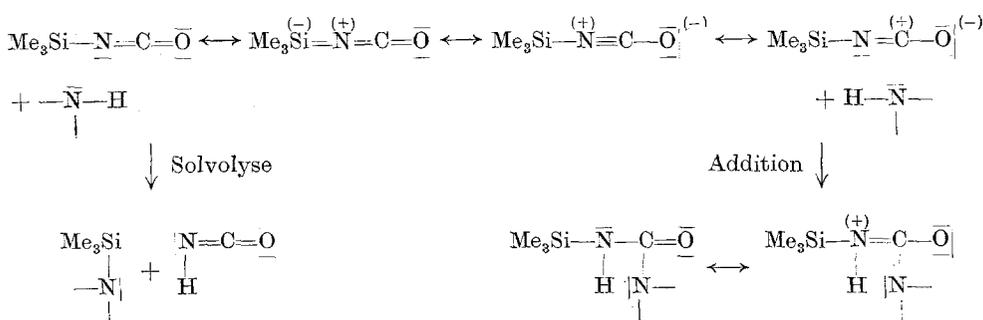
<sup>11</sup> U. Wannagat und H. Niederprim, Angew. Chem. **71**, 574 (1959).

<sup>12</sup> U. Wannagat und J. Pump, Mh. Chem. **93**, 141 (1962).

Ein weiterer Weg zu Silylsemicarbaziden findet sich in der Umsetzung von Hydrazinderivaten mit Trimethylsilyl-isocyanat. Dieses ist selektiver als das Phenyl-isocyanat, es setzte sich nicht wie jenes mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  und auch nicht mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNHSiMe}_3$  um, gestattete aber in der Reaktion mit  $\text{N}_2\text{H}_4$  und mit  $\text{Me}_3\text{SiNHNHSiMe}_3$  (Aa) die Darstellung zweier weiterer, ebenfalls recht hydrolyseempfindlicher Silylsemicarbazide. Dabei wurde von (Aa) allerdings nur eine Molekel  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  addiert und nicht zwei wie mit  $\text{PhNCO}$ , und Hydrazin gegenüber verhielt sich  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  nicht nur wie ein Cyanat, sondern auch wie ein Trimethylsilylpseudohalogenid: teils fand Addition, teils Hydrazinolyse nebst unübersichtlichen Folgereaktionen statt:



Glatte Addition an  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  scheint nur bei stärkeren Amin-Basen zu erfolgen ( $p_K < 4$  wie bei  $\text{Me}_2\text{NH}$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $\text{Bu}_2\text{NH}$ ), bei schwächeren tritt Solvolyse<sup>13</sup> oder infolge Blockierung des freien N-Elektronenpaares überhaupt keine Reaktion mehr auf<sup>14</sup>. Die beiden Konkurrenzreaktionen lassen sich durch den Angriff des freien N-Elektronenpaares der zu addierenden Komponente auf zwei verschiedene mesomere Grenzformeln des Trimethylsilyl-N-cyanats deuten:

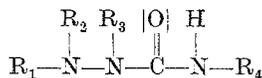


Die im Verlauf dieser Untersuchungen dargestellten silylierten Semicarbazide sind noch einmal in Tab. 1 zusammengefaßt, ihre Eigenschaften werden im experimentellen Teil beschrieben.

<sup>13</sup> R. G. Neville, J. org. Chem. **23**, 937 (1958).

<sup>14</sup> J. Goubreau und E. Heubach, Chem. Ber. **93**, 1117 (1960).

Tabelle 1. Überblick über die dargestellten Silylsemicarbazide



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Lfd. Nr.
H	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	I
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	II
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	III
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	IV
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	V
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	VI
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	VII

### Experimentelles

#### a) Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylsilyl-N-cyanat

Es wurde unter Feuchtigkeitsausschluß 1,6 g (0,05 Mol) wasserfreies Hydrazin mittels eines Magnetrührers in 100 ml Benzol suspendiert und innerhalb 1 Stde. 5,75 g (0,05 Mol) Me<sub>3</sub>SiNCO, gelöst in 50 ml Benzol, zutropft. Bereits nach wenigen Min. trübte sich die Lösung durch ausfallendes Semicarbazid, von dem nach 48stdg. Rühren abgenutscht wurde (1,8 g = 48%; Schmp. 95°; % C ber. 16,00, gef. 16,12; % H ber. 6,71, gef. 6,90). Durch Erhitzen des Reaktionsansatzes läuft die Reaktion fast ausschließlich (90%) unter Semicarbazidbildung ab. Aus dem benzol. Filtrat verbleibt nach Einengen ein Rückstand, der nach Analysen und Solvolysen auf ein Gemisch von wenig Semicarbazid, viel 4-Trimethyl-silyl-semicarbazid (I), H<sub>2</sub>NNHCONHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, und evtl. 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-semicarbazid (II) hinweist. Durch Behandeln dieses Gemisches (ca. 3 g) mit 30 ml schwach angewärmtem Hexamethyldisilazan bleibt Semicarbazid ungelöst, während sich die silylreicheren substituierten Semicarbazide darin recht gut lösen und so beim Abkühlen der filtrierten Lösung nur (I) in feinen Kristallen ausfällt. Diese zersetzen sich bereits bei 80–95° ohne definierten Schmelzpunkt und sind praktisch unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Analyse weist immer noch auf Anwesenheit von (II) hin: C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si, (147,3), % C 32,63 ber. — 32,39/32,30 gef.; % H 8,90 ber. — 8,12/7,99 gef.; % Si 19,07 ber. — 20,12/20,08 gef. Zersetzung mit Äthanol und Zusatz von Benzaldehyd führte mit 47% Ausb. zum Semicarbazon C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHNNHCONH<sub>2</sub>, Schmp. 224–225°.

#### b) Umsetzung von Semicarbazid mit Hexamethyldisilazan

30 g (0,4 Mol) Semicarbazid wurden mit 129 g (0,8 Mol) Hexamethyldisilazan langsam auf 100° erwärmt und dann 80 Stdn. lang unter Rückfluß erhitzt, wobei langsame NH<sub>3</sub>-Entwicklung (0,5 Mol) zu beobachten war. Aus der vom Bodenkörper heiß filtrierten, rosa gefärbten Flüssigkeit schieden sich 16,2 g an farblosen Kristallen ab, die sich bei 100–110° und 1–2 Torr weitgehend sublimieren ließen. Sie waren außerordentlich hydrolyseempfindlich. Die Sublimation führte zwar zu einer Reinigung der ursprünglichen Substanz, doch lag den stark streuenden Analysenwerten nach immer noch ein etwas verunreinigtes 1,4-Bis-(trimethylsilyl)-semicarbazid (II), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNHNHCONHSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> vor. Analyse: C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Molgew.: ber.

219,4 — gef. 270; % C ber. 38,31 — gef.  $36,5 \pm 0,5$ ; % H ber. 9,65 — gef.  $9,3 \pm 0,7$ ; % N ber. 19,15 — gef.  $19,4 \pm 0,1$ ; % Si ber. 25,60 — gef.  $24,0 \pm 0,5$ .

c) *Umsetzung von N,N-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin mit Trimethylsilyl-isocyanat*

In einer völlig trockenen Apparatur (Ausdämpfung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) wurden unter  $\text{N}_2$  je 0,06 Mol  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$  (6,9 g) und  $\text{Me}_3\text{SiNHNHSiMe}_3$  (10,6 g) gemischt und sich selbst überlassen. Nach 6 Tagen setzte Kristallisation von (III) ein, die sich im Laufe von 2 Tagen vervollständigte. Nach Abnutschen der Kristalle kristallisierte im Filtrat erneut (III) aus. Gesamtausb. 14,5 g (83%). Erhöhung der Reaktionstemperatur fördert nicht die Umsetzung. Auch bei Verdoppelung der  $\text{Me}_3\text{SiNCO}$ -Menge wird nur ein H-Atom des Bis-(trimethylsilyl)-hydrazins substituiert und kein Derivat einer Hydrazodicarbonsäure wie mit  $\text{PhNCO}$  gebildet.

Die gut ausgeprägten, farblosen Kristalle von *1,2,4-Tris-(trimethylsilyl)-semicarbazid* (III),  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{CONHSi}(\text{CH}_3)_3$ , schmelzen bei  $110^\circ$ , lassen sich im Vak. bei  $90^\circ$  und 1 Torr unter nur geringer Zersetzung sublimieren, lösen sich mäßig in Benzol, gut in Hexamethylsilazan, gar nicht in Benzin. Analyse:  $\text{C}_{10}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OSi}_3$ , Molgew. 291,7 ber. — 309 gef.; % C 41,19 ber. — 40,54/40,54 gef.; % H 10,03 ber. — 10,08/10,18 gef.; % N 14,40 ber. — 14,56/14,60 gef.; % Si 28,89 ber. — 28,22/28,14 gefunden. An feuchter Luft tritt sofort Hydrolyse unter Abspaltung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  ein, ebenso solvolysieren Alkohole momentan. Aus den alkohol. Lösungen fällt mit Äther Semicarbazid (Schmp.  $96^\circ$ ; 96% Ausb.), aus wäßrig-alkohol. Lösung (1:1) nach Zusatz von konz. HCl das Semicarbazid-hydrochlorid (Schmp.  $172^\circ$  [Zers.]; 87% Ausb.). Auf Zusatz von Benzaldehyd zur äthanol. Lösung von (III) und Verdünnen mit Wasser bildet sich *Benzaldehydsemicarbazon* ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ ; Schmp.  $224^\circ$ ; Ausb. 78%; % C gef. 58,58/58,45 — ber. 58,88; % H gef. 5,59/5,60 — ber. 5,56).

IR-Spektren s. unter 5 i.

d) *Umsetzung von N-Phenyl-N'-trimethylsilyl-hydrazin mit Phenyl-isocyanat*

Von zahlreichen Versuchen werden hier nur diejenigen mitgeteilt, die zu einigermaßen übersichtlichen Ergebnissen führten. Zu 4,37 g (0,024 Mol)  $\text{PhNHNHSiMe}_3$  in 50 ml über  $\text{CaH}_2$  getrocknetem Benzol wurden unter  $\text{N}_2$  2,88 g (0,024 Mol)  $\text{PhNCO}$  in 25 ml Benzol getropft. Dabei fielen 2,7 g 1,4-Diphenylsemicarbazid (Schmp.  $176^\circ$ , Lit.  $176^\circ$ ;  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ : % C 68,23/68,20 gef. — 68,71 ber., % H 5,33/5,44 gef. — 5,77 ber.) aus. Die filtrierte benzol. Lösung wurde vorsichtig im Vak. eingengt. Im abdestillierten Benzol konnte IR-spektroskopisch und gaschromatographisch  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  nachgewiesen werden. Der Rückstand, ein gelbes Harz, verfestigte sich zu weichen Kristallen, Schmp. ca.  $36\text{--}37^\circ$ ; 4,4 g. Er bestand der Analyse nach im wesentlichen aus *1,4-Bis-(phenyl)-2-trimethylsilylsemicarbazid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , (IV), ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OSi}$  (299,5); % C 63,64/63,90 gef. — 64,18 ber.; % H 7,33/7,03 gef. — 7,07 ber.; % Si 8,36/8,25 gef. — 9,38 ber.). Die Hydrolyse führte mit 87% zu *1,4-Bis-(phenyl)-semicarbazid*. (IV) ist so hygroskopisch, daß selbst beim Aufnehmen in scharf getrockneten Lösungsmitteln in ausgeheizten Gefäßen sofort *1,4-Bis-[phenyl]-semicarbazid* als Hydrolyseprodukt auszufallen beginnt.

In einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsprodukt aus  $\text{PhNHNHSiMe}_3$  mit überschüssigem  $\text{PhNCO}$  in viel heißem Äthanol aufgeschlämmt,

der verbleibende Rückstand dann aus Benzol und Äthanol umkristallisiert. Es hatte sich mit 33% Ausb. *1,3,6-Tris-(phenyl)-hydrazodicarbonyldiamid*,  $C_6H_5NHCON(C_6H_5)NHCONHC_6H_5$  ( $C_{20}H_{18}N_4O_2$ , % C 68,90/69,10 gef. — 69,10 gef. — 69,35 ber., % H 5,00/5,39 gef. — 5,24 ber.), Schmp. 208° (Lit. 208°) gebildet. Aus dem äthanol. Filtrat konnte *1,4-Bis-(phenyl)-semicarbazid*, Schmp. 176°, isoliert werden.

e) *Umsetzung von N-Phenyl-N,N'-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin mit Phenylisocyanat*

Es wurden 3 g (0,026 Mol) PhNCO, in 40 ml Benzol gelöst, unter Ar zu 4 g (0,016 Mol)  $Me_3SiNPhNHSiMe_3$  in 50 ml absol. Benzol getropft, 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann das Lösungsmittel und überschüssiges PhNCO im Vak. abgezogen, wobei 5,8 g eines gelben, viscosen, außerordentlich hydrolyseempfindlichen Öles zurückblieben (98%). Es besitzt der Analyse nach (Einwaage im Stickstoffkasten über  $P_4O_{10}$ ) die Zusammensetzung des erwarteten *1,4-Bis-(phenyl)-1,2-bis-(trimethylsilyl)-semicarbazids*, (V),  $(CH_3)_3SiN(C_6H_5)N[Si(CH_3)_3]CONHC_6H_5$ ; ( $C_{19}H_{29}N_3OSi_2$  [371,6]; % C 61,30/61,54 gef. — 61,40 ber.; % H 7,75/7,45 gef. — 7,87 ber.; % Si 13,85/13,94 gef. — 15,12 berechnet). Die Hydrolyse in Äther/Wasser führte mit 93% Ausb. zu *1,4-Bis-(phenyl)-semicarbazid*, (Schmp. 176°, Lit. 176°;  $C_{13}H_{13}N_3O$ , % C 68,41/68,38 gef. — 68,71 ber.; % H 5,00/5,34 gef. — 5,77 ber.).

f) *Umsetzung von N-Phenyl-N-äthyl-N'-trimethylsilyl-hydrazin mit Phenylisocyanat*

Es wurden 1,70 g (0,014 Mol) PhNCO, in 50 ml Benzol gelöst, unter Ar zu 2,96 g (0,014 Mol)  $PhNEtNHSiMe_3$  in 40 ml Benzol getropft, nach Abklingen der Erwärmung das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand noch 30 Min. im Vak. erhitzt. Das Öl (4,27 g; 92%) erweicht nach Unterkühlung bei + 3 bis + 5° und ist der Analyse nach *1,4-Bis-(phenyl)-1-äthyl-2-trimethylsilyl-semicarbazid*, (VI),  $C_6H_5N(C_2H_5)N[Si(CH_3)_3]CONHC_6H_5$ ; ( $C_{18}H_{25}N_3OSi$  [327,5]; % C 65,98/65,80 gef. — 66,00 ber.; % H 7,71/7,76 gef. — 7,69 ber.; % Si 7,92/7,64 gef. — 8,57 berechnet). Bei der Hydrolyse mit Äther/Wasser bildete sich mit 69% Ausb. das bisher unbekannt *1,4-Bis-(phenyl)-1-äthyl-semicarbazid*,  $C_6H_5N(C_2H_5)NHCONHC_6H_5$ , Schmp. 126° (Kristalle aus verd. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle); Analyse: ( $C_{15}H_{17}N_3O$  [255,3]; % C 69,52/69,71 gef. — 70,56 ber.; % H 6,50/6,49 gef. — 6,72 berechnet). IR-Spektren beider Verbindungen s. unter 5i.

g) *Umsetzung von N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin mit Phenylisocyanat*

Es wurden 4 g (0,023 Mol)  $Me_3SiHNHNSiMe_3$ , in 25 ml absol. Petroläther gelöst, mit 5,4 g (0,045 Mol) PhNCO in 50 ml Petroläther versetzt, nach Abklingen der lebhaften Reaktion 30 Min. auf 70° erwärmt und überschüssiges PhNCO im Wasserstrahlvak. bei 50° über 2 Stdn. hin entfernt, wobei nach dem Abkühlen 9,1 g an weichen Kristallen verblieben, die unscharf bei 56—59° schmelzen und sich sehr gut in Äther, Benzin, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff lösen, aber daraus nicht umkristallisieren lassen, und vor allem außerordentlich hydrolyseempfindlich sind. Es handelt sich hierbei ohne Zweifel um *N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin-N,N'-dicarbonyldiamid* (VII),  $C_6H_5NHCON[Si(CH_3)_3]N[Si(CH_3)_3]CONHC_6H_5$ , bei dem jedoch durch partielle Hydrolyse teilweise eine Trimethylsilylgruppe abgespalten ist. So sprechen die Analysen, deren Einwaage durch die Hydrolyseempfindlichkeit von VII sehr erschwert wird, teils für VII, teils für das um

eine  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe ärmere Derivat (= VIIa):  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$  (= VII)/  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}$  (= VIIa): % C ber. 57,93/59,62 — gef. 58,98/59,05; % H  
 ber. 7,30/6,48 — gef. 7,26/6,99; % Si ber. 13,55/8,19 — gef. 8,22/7,23;  
 % N ber. 13,51/16,36 — gef. 17,64; Mol.-Gew. ber. 414,7/342,5 — gef. 397.  
 Bei der Umsetzung mit Äther/Wasser bildet sich momentan mit 97% Ausb.  
 Hydrazindicarbonsäuredianilid, Schmp. 240—242° (Lit. 245°),  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$   
 (% C 62,47/62,52 gef. — 62,21 ber.: % H 5,21/5,05 gef. — 5,22 berechnet).

h) *Umsetzung von N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin mit Phenyl-isothio-  
 cyanat*

Es wurden 10,5 g (0,08 Mol)  $\text{PhNCS}$  in 50 ml absol. Äther langsam unter  
 $\text{N}_2$  zu 6,83 g (0,04 Mol)  $\text{Me}_3\text{SiNHNHSiMe}_3$  in 20 ml Äther getropft, wobei  
 stärkere Wärmeentwicklung auftrat, dann noch 4 Stdn. unter Rückfluß  
 erhitzt und nach dem Erkalten von den ausgefallenen Kristallnadeln (Schmp.  
 214—216°) abfiltriert (9,5 g). Aus der Mutterlauge ergaben sich weitere  
 6,5 g, so daß die Gesamtausbe. 92% beträgt. Es handelt sich hierbei um  
 $N,N'$ -Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin- $N,N'$ -bis-(thiocarbonsäureanilid), (VIII),  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{CSNHC}_6\text{H}_5$ . Analyse:  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_2$   
 (446,8); % C 53,77 ber. — 53,60/53,50 gef., % H 6,77 ber. — 6,67/6,63 gef.;  
 % Si 12,56 ber. — 12,38/12,30 gef.; % S 14,36 ber. — 15,00/14,91 gefunden.  
 IR-Spektrum s. unter 5i. — Hydrolyse durch 4stdg. Erhitzen mit Äther/  
 Wasser-Gemisch ergab mit 95% Ausb.  $N,N'$ -Hydrazin-bis-(thiocarbonsäure-  
 anilid),  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ , % C 55,60 ber. — 55,76/55,39 gef.; % H 4,66 ber. —  
 4,64/4,68 gef.; Schmp. 199—200° (Lit. 192—193°; Zers.).

i) *Ultraspektren der silylsubstituierten Semicarbazide*

Die Hydrolyseempfindlichkeit der silylsubstituierten Semicarbazide  
 sowie ihre Unlöslichkeit in brauchbaren organischen Lösungsmitteln er-  
 schwerten die Aufnahme der IR-Spektren sehr. Nur von einigen relativ  
 beständigen Verbindungen wurden KBr-Preßlinge vermessen. Deren IR-  
 Spektren sind, wahrscheinlich infolge der Existenz verschiedener Dipol-  
 und Enolformen, so kompliziert, daß eine sinnvolle Deutung unmöglich ist;  
 sie werden daher nur summarisch aufgeführt. Aus dem Vergleich der silylier-  
 ten mit den nichtsilylierten Substanzen lassen sich vor allem die stark aus-  
 geprägten Frequenzen  $\nu_{\text{as}}\text{SiN}(\text{N})$  bei 855—870  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\rho\text{SiC}_3$  bei 835—840  $\text{cm}^{-1}$   
 und  $\delta\text{SiC}_3$  bei 1245—1250  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. Die charakteristischen NCO-  
 Banden der Ausgangssubstanzen sind nur noch andeutungsweise vorhanden.

Wellenzahlen und Intensitäten einiger dargestellter Substanzen:

a)  $\text{Me}_3\text{SiNHN}(\text{SiMe}_3)\text{CONHSiMe}_3$  (III): 685 s, 732 s, 755 s, 762 s, 774 m,  
 840 st, 868 st, 957 st, 995 m, 1115 s, 1245 st, 1260 st Sch, 1305 s, 1405 s Sch,  
 1455 st Sch, 1475 st Sch, 1675 st, 2900 m, 2970 m, 3060 m, 3280 m, 3390 m.

b)  $\text{PhNEtN}(\text{SiMe}_3)\text{CONHPh}$  (VI): 690 st, 750 st, 770 m, 840 st, 850 st,  
 880 m, 895 m Sch, 937 s, 960 s, 994 m, 1017 m, 1033 m, 1056 s, 1080 m Sch,  
 1087 m, 1110 s, 1130 m, 1155 m, 1180 m, 1187 m, 1215 m, 1250 st, 1265 st,  
 1310 st, 1325 st, 1360 m, 1380 m, 1412 m, 1440 st, 1495 st, 1525 st, 1538 m Sch,  
 1590 st, 1660 st, 1720 m, 1850 s, 1940 s, 2250 s, 2520 s, 2890 m, 2950 m,  
 3010 m, 3045 m, 3350 m.

c)  $\text{PhNEtNHCONHPh}$ : 690 m, 755 st, 762 st, 880 s, 907 s, 987 s, 997 s,  
 1028 s, 1042 s, 1080 s, 1125 m, 1152 s, 1175 m, 1185 m, 1200 m, 1225 m, 1270 m,  
 1295 m, 1315 m, 1330 m, 1380 m, 1410 m, 1440 st, 1485 st, 1525 st, 1775 st, 1590 st,

1660 st, 1850 s, 1930 s, 2280 s, 2820 s, 2890 s, 2910 s, 2980 s, 3200 m, 3260 m, 3360 m.

d)  $\text{PhNHCSN}(\text{SiMe}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{CSNHPPh}$  (VIII): 697 st, 738 s, 763 m, 835 st, 855 st, 906 s, 965 s, 995 st, 1003 st, 1022 st, 1070 s, 1150 s, 1165 s, 1188 m, 1217 m, 1245 st, 1260 m, 1287 st, 1400 st, 1440 m, 1485 m, 1525 s, 1575 s, 2290 s, 2890 m, 3130 m, 3370 s.

e)  $\text{PhNHCSNHNHCSNHPPh}$ : 689 st, 738 s, 747 s, 760 s Sch, 778 s, 906 s, 930 s, 998 s, 1022 s, 1065 s, 1155 m, 1185 st, 1240 m, 1270 m, 1330 m, 1445 m, 1465 m Sch, 1480 m Sch, 1500 st, 1535 st, 1580 s, 2280 s, 2900 m, 2960 m, 3080 st, 3160 st, 3380 s.

Wir danken den Farbenfabriken Bayer für die Überlassung von Ausgangsmaterialien, dem Verband der deutschen chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln.