

# LEONHARD BIRKOFER, ALFRED RITTER und HEINZ UHLENBRAUCK

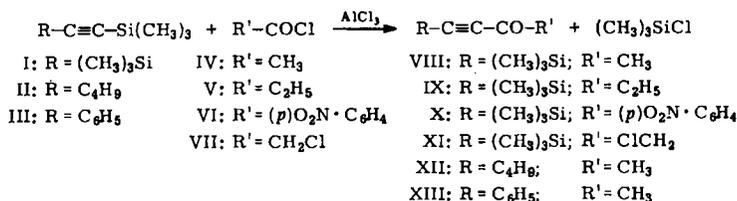
## Substitutions- und Additionsreaktionen an silylierten Acetylenen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 1. Juli 1963)

Bei Einwirkung von Säurehalogeniden oder -anhydriden auf bis-silylierte Acetylene, wie z. B. Bis-trimethylsilyl-acetylen (I), wird unter Bildung von silylierten Alkinonen nur ein Silylrest durch eine Acylgruppe substituiert. Umsetzung von I mit  $\alpha$ -Chlor-alkyläthern ergibt jedoch durch Substitution beider Silylreste Bis-alkoxy-alkine. In mono-silylierten Acetylenen, z. B. im Trimethylsilyl-phenyl-acetylen, ist die Silylgruppe ebenfalls gegen einen Acylrest austauschbar. Addition von Aziden wie Trimethylsilyl- bzw. Phenylazid an Silylacetylene führt zu silylierten 1.2.3-Triazolen. Bei diesen erfolgt bereits durch Einwirkung von Methanol in der Kälte die Abspaltung der *N*-Silylgruppe, während die *C*-Silylgruppe erst durch längeres Behandeln mit methanolischer Säure abgespalten wird. Der Reaktionsmechanismus bei der Entstehung der silylierten Alkinone wird diskutiert.

Im Trimethylsilyl-essigsäure-äthylester und Siliconeopentylcyanid<sup>2)</sup> wird die Si—C-Bindung durch verd. Alkali, verd. Salzsäure, absol. Äthanol und in Gegenwart von Katalysatoren sogar durch Aldehyde<sup>3)</sup> gespalten. Unsere Untersuchungen über die Reaktionsbereitschaft von Si—C-Bindungen dehnten wir auf silylierte Acetylene aus. Es war bereits bekannt, daß Bis-trimethylsilyl-acetylen (I) gegen kochendes Wasser<sup>4)</sup> und gegen verd. Alkalien<sup>5)</sup> stabil ist, so wie die Trialkylsilylderivate von Hexin-(1) und Pentin-(1) unempfindlich gegen verd. Säuren sind. Bei Prüfung der Stabilität von I gegenüber Säurechloriden stellten wir fest, daß es z. B. mit Acetylchlorid erst nach Zusatz von Aluminiumchlorid reagiert. Zur Vermeidung einer heftigen Reaktion führten wir sie bei 2—8° in Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol aus. Es wird stets nur *ein* Trimethylsilyl- durch einen Acylrest ersetzt. Aus I und Acetylchlorid (IV) erhielten wir das bisher noch unbekannte 1-Trimethylsilyl-butin-(1)-on-(3) (VIII) in



1) XXI. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XX. Mitteil.: L. BIRKOFER, A. RITTER und S. M. KIM, Chem. Ber. **96**, 3099 [1963].

2) J. R. GOLD, L. H. SOMMER und F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2874 [1948]; L. H. SOMMER und N. S. MARANS, ebenda **72**, 1935 [1950].

3) L. BIRKOFER, A. RITTER und H. WIEDEN, Chem. Ber. **95**, 971 [1962].

4) A. D. PETROW und L. L. SCHTSCHUKOWSKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR N. S. **86**, 551 [1952]; C. **1953**, 2103.

5) K. C. FRISCH und R. B. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4853 [1952].

90-proz. Ausb. mit Propionylchlorid (V) das ebenfalls noch nicht beschriebene Pentinon IX, mit *p*-Nitro-benzoylchlorid (VI) das Propinon X und aus Chloracetylchlorid (VII) und I das noch unbekannte Chlorbutinon XI.

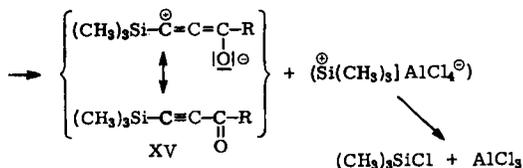
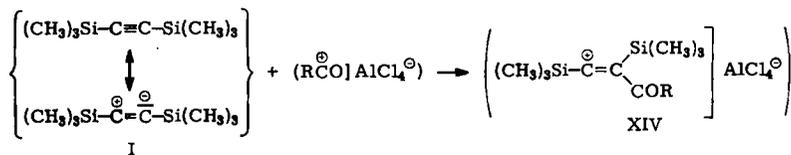
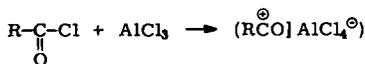
Von den Ketonen VIII bis XI stellten wir die 2,4-Dinitrophenylhydrazone und von VIII das Semicarbazon her. Die Dreifachbindung bei den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen der Verbindungen VIII bis XI ist im IR-Spektrum nicht mehr zu erkennen.

Wie Säurechloride reagieren auch Säureanhydride; so entsteht aus I und Acetanhydrid VIII:



Auch mit anderen Katalysatoren wie z. B. Silbertetrafluoroborat nach H. MEERWEIN und K. WUNDERLICH<sup>6)</sup> erhielten wir aus I und IV stets das Keton VIII.

Den Ersatz nur einer Trimethylsilylgruppe in I durch einen Acylrest erklären wir folgendermaßen. Nach H. BUCHERT und W. ZEIL<sup>7)</sup> tritt bei Mono-trimethylsilyl-acetylenen und halogenierten Trimethylsilylacetylenen des Typs  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CX}$  (X = H, Cl, Br, J) im IR-Spektrum eine Verschiebung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungsbande um 60–100/cm nach kleineren Wellenzahlen gegenüber den entsprechenden tert.-Butyl-acetylenen auf. Die Autoren leiten daraus ab, daß die Acetylenbindung in den *siliciumorganischen* Verbindungen polarer ist und eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen zwischen der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung und den unbesetzten 3d-Orbitalen des Siliciums besteht. Daher werden am Grundzustand des Bis-trimethylsilyl-acetylen auch polare Grenzstrukturen beteiligt sein. Das durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Acylchlorid entstehende Carboxoniumion  $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$  greift elektrophil am Carbeniat-C-Atom in I an, wobei aus dem Additionsprodukt XIV unter Abspaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiAlCl}_4$  (Weiterzerfall in  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $\text{AlCl}_3$ ) das Keton XV gebildet wird. Der Elektronensog zur „Aufrichtung“ der Carbonylgruppe ist wahrscheinlich so groß, daß es zwar noch zur Ausbildung eines Carboniumions in XV, aber nicht mehr eines Carbeniatanions an dem der Trimethylsilylgruppe benachbarten C-Atom kommt.

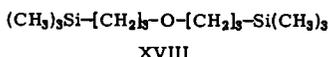
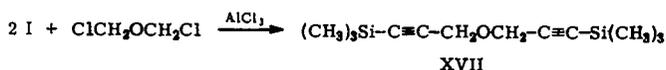
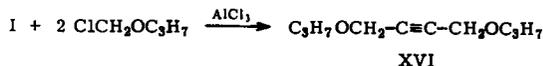


<sup>6)</sup> Angew. Chem. 69, 481 [1957].

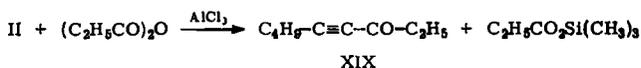
<sup>7)</sup> Spectrochim. Acta [London] 18, 1043 [1962]; Angew. Chem. 73, 759 [1961].

Falls diese Überlegung richtig ist, müßten bei der Umsetzung von I mit  $\alpha$ -Chloralkyl-äthern beide Trimethylsilylgruppen reagieren, da keine carbonylgruppenhaltigen Reaktionsprodukte auftreten können. In der Tat ergibt I mit Chlormethyl-n-propyläther das bereits von A. L. KRANZFELDER und R. R. VOGT<sup>8)</sup> auf anderem Wege gewonnene 1.4-Bis-[propyloxy]-butin-(2) (XVI).

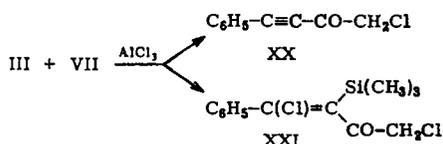
Mit Bis-chlormethyl-äther reagiert I zu dem bisher nicht beschriebenen Bis-[3-trimethylsilyl-propin-(2)-yl]-äther (XVII), der sich zu XVIII hydrieren läßt:



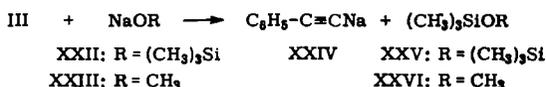
Die Trimethylsilylgruppe ist auch bei Mono-trimethylsilyl-acetylenen gegen einen Acylrest austauschbar. II wird in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit IV in Octin-(3)-on-(2) (XII) und mit Propionsäureanhydrid in Nonin-(4)-on-(3) (XIX) übergeführt, und III ergibt mit IV 1-Phenyl-butin-(1)-on-(3) (XIII).



Bei Einwirkung von Chloracetylchlorid (VII) auf III findet sowohl Substitution als auch Addition statt. Neben XX, das nur als 2.4-Dinitrophenylhydrazon gefaßt werden konnte entstand in erster Linie 1.4-Dichlor-2-trimethylsilyl-1-phenyl-buten-(1)-on-(3) (XXI), das sich oxydativ zu Benzoesäure abbauen ließ. Infolge sterischer Hinderung bildete XXI weder ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon noch ein Semicarbazon.



In III ist der Silylrest auch durch Metalle austauschbar. Aus III und sublimiertem XXII oder Natriummethylat entsteht bei 170° unter Abspaltung von XXV bzw. XXVI Natriumphenylacetylid (XXIV), das sich in bekannter Weise<sup>9)</sup> mit Acetanhydrid in XIII überführen läßt.

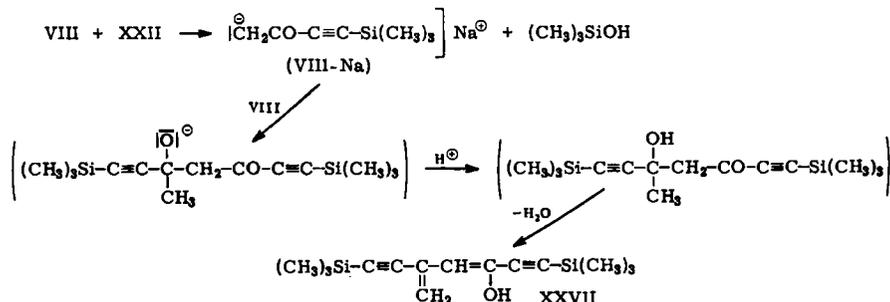


VIII reagiert ebenfalls mit XXII, und zwar in Äther bereits bei etwa -15° äußerst lebhaft. Hierbei findet allerdings kein Austausch des Silylrestes durch Natrium statt,

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 1714 [1938].

<sup>9)</sup> D. NIGHTINGALE und F. WADSWORTH, J. Amer. chem. Soc. 67, 416 [1945].

sondern es bildet sich unter Kondensation 1.7-Bis-trimethylsilyl-5-hydroxy-3-methyl-heptadiin-(1.6)-en-(4) (XXVII), dessen Konstitution durch das NMR-Spektrum<sup>10</sup> sichergestellt wurde (innerer Standard: Tetramethylsilan). Die Resonanzlinien bei 0.2 und 0.25 ppm kennzeichnen die beiden Trimethylsilylgruppen. Resonanzsignale für die OH-Protonen liegen bei 6.55, für die =CH<sub>2</sub>-Protonen bei 6.9 und für die -CH= Protonen bei 7.15 ppm. Wie aus der Integrationskurve zu entnehmen ist, verhalten sich die Flächen unter diesen Resonanzlinien entsprechend der beteiligten Protonenzahl wie 1:2:1.



Trialkylsilylacetylene reagieren mit Aziden ebenso wie nicht silylierte Acetylene<sup>11</sup> unter Bildung von 1.2.3-Triazolen. I ergibt mit Trimethylsilylazid (XXVIII)<sup>12</sup> nicht, wie zunächst erwartet, unsymmetrisches 1.4.5-Tris-trimethylsilyl-1.2.3-triazol (XXX), sondern das isomere symmetrische 2.4.5-Tris-trimethylsilyl-1.2.3-triazol (XXXVI), eine farblose, sehr hydrolysenempfindliche Flüssigkeit. Für Konstitution XXXVI spricht das niedrige Dipolmoment  $\mu = 0.94$ <sup>13</sup>, denn unsymmetrisch substituierte 1.2.3-Triazole weisen einen höheren Wert auf. So hat z. B. 2.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol<sup>14</sup> ein Dipolmoment von 0.4, während der Wert für das unsymmetrische 1.4.5-Triphenyl-1.2.3-triazol<sup>15</sup> bei 5.2 liegt. Ein niedrigeres Dipolmoment ist offenbar für in 2-Stellung substituierte 1.2.3-Triazole charakteristisch, da K. A. JENSEN und A. FRIEDIGER<sup>16</sup> für 2-Phenyl-1.2.3-triazol ein Moment von 0.97 und für die 1-Phenyl-Verbindung von 4.08 fanden.

Für den symmetrischen Bau von XXXVI spricht auch das NMR-Spektrum<sup>10</sup>. Die Signale der beiden C-Trimethylsilylgruppen erscheinen bei 0.4, während die Gruppe am N-Atom bei 0.5 ppm (Flächenverhältnis (2:1)) Resonanz zeigt.

Es ist anzunehmen, daß bei der Anlagerung von Trimethylsilylazid an die C≡C-Bindung primär die asymmetrische Form XXX entsteht, die sich in XXXVI umlagert. Dieses wird hydrolytisch unter ausschließlicher Spaltung der N-Si-Bindung in XXXVIII übergeführt.

<sup>10</sup>) Für die NMR-Untersuchungen danken wir Herrn Dr. H. WALZ, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, vielmals.

<sup>11</sup>) O. DIMROTH und G. FESTER, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 2219 [1910].

<sup>12</sup>) Dargestellt nach L. BIRKOFER, A. RITTER und P. RICHTER, Angew. Chem. 74, 293 [1962]; Chem. Ber. 96, 2750 [1963].

<sup>13</sup>) Herrn Dipl.-Chem. H. BEUMLING danken wir für die Ausführung der Dipolmessungen.

<sup>14</sup>) Dargestellt nach K. v. AUWERS und V. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2806 [1888].

<sup>15</sup>) Dargestellt nach F. MOULIN, Helv. chim. Acta, 35, 167 [1952].

<sup>16</sup>) Kgl. danske Vidensk. Selsk. math.-fysiske Medd. 20, Nr. 20, 1 [1944]; C. 1944 1, 416.

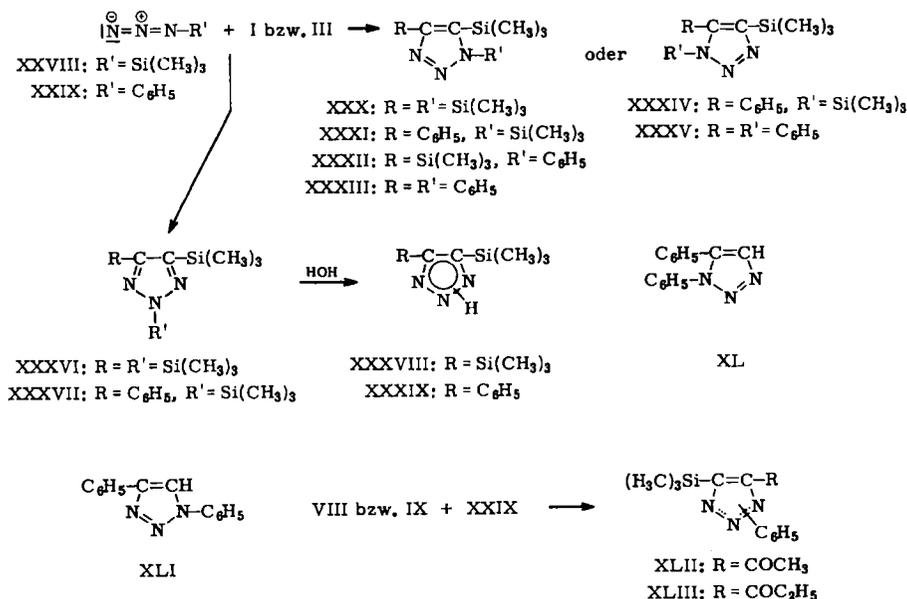
Umsetzung von III mit Trimethylsilylazid führt zu einem Triazolderivat mit niedrigem Dipolmoment ( $\mu = 1.09$ ), das für symmetrisches 5-Phenyl-triazol XXXVII spricht. Die primär auftretenden Derivate XXXI bzw. XXXIV dürften unter Silylwanderung in XXXVII übergehen.

Hydrolyse von XXXVII mit wäßr. Methanol ergibt XXXIX. Mit methanolischer Salzsäure wird analog den Spaltungsreaktionen, die C. EABORN<sup>17)</sup> an Phenylsilanen studierte, auch in XXXIX die Si—C-Bindung hydrolytisch unter Bildung von 4(bzw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol gespalten.

Durch Addition von Phenylazid an I entsteht in guter Ausbeute das Triazol XXXII.

Phenylazid-Anlagerung an III führt zu einem vorwiegend aus 1.5-Diphenyl-(XXXV) und nur etwa 3% 1.4-Diphenyl-triazol XXXIII bestehenden Gemisch. Hieraus ist zu schließen, daß die Addition mit „starker Orientierung“ verläuft. Die Dreifachbindung in III verhält sich also gegenüber Phenylazid anders als die von Phenylacetylen; hier wurde nach W. KIRMSE und L. HORNER<sup>18)</sup> bei der Azid-Addition nur „geringe Orientierung“ beobachtet. XXXV bzw. XXXIII lassen sich mit wäßrig-methanolischer Salzsäure zu XL bzw. XLI hydrolysieren.

Addition von Phenylazid an die Trimethylsilylalkinone VIII bzw. IX ergibt 4(5)-Trimethylsilyl-1-phenyl-5(4)-acetyl-(XLII) bzw. 4(5)-Trimethylsilyl-1-phenyl-5(4)-propionyl-1.2.3-triazol (XLIII).



Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE; ebenso sagen wir Herrn Prof. Dr. W. NOLL, Anorganisch-Chemische Abteilung der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, unseren Dank für die Gewährung von Ausgangsmaterialien.

<sup>17)</sup> J. chem. Soc. [London] 1956, 4858.

<sup>18)</sup> Liebigs Ann. Chem. 614, 1 [1958].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkinone*

Zu einer auf 2–8° gekühlten Lösung von wasserfreiem Aluminiumchlorid in CS<sub>2</sub> oder Nitrobenzol fügte man eine Mischung von äquimol. Mengen des jeweiligen Silylacetylen und Säurechlorids bzw. -anhydrids (in wenig CS<sub>2</sub> bzw. Nitrobenzol) tropfenweise zu. Nach 30 Min. Rühren wurde in verd. Salzsäure (mit Eisstückchen versetzt) gegossen und nach vollständiger Zersetzung des Aluminiumchlorids die wäßr. Schicht mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittel extrahiert, die Lösung getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand destilliert. (Einzelheiten s. Tab.).

*Derivate der Alkinone*

*VIII-Semicarbazon*: Farblose, sublimierbare Nadeln vom Schmp. 132°.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OSi (197.3) Ber. C 48.70 H 7.66 N 21.30 Gef. C 48.87 H 7.68 N 21.51

*VIII-2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangegelbe Blättchen aus Methanol/Wasser vom Schmp. 159°.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (320.3) Ber. C 48.73 H 5.03 N 17.49 Gef. C 49.12 H 5.16 N 17.83

*IX-2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Gelbe Blättchen aus Methanol vom Schmp. 130–131°.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (334.4) Ber. C 50.28 H 5.42 N 16.75 Gef. C 50.34 H 5.60 N 16.72

*X-2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangefarbene Blättchen aus Methanol vom Schmp. 240°.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Si (427.4) Ber. C 50.57 H 4.01 N 16.43 Gef. C 50.55 H 4.38 N 16.39

*XI-2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Gelbe Blättchen aus Methanol/Wasser vom Schmp. 113 bis 114°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (354.8) Ber. C 44.00 H 4.26 N 15.79 Gef. C 44.50 H 4.26 N 15.84

*1.4-Bis-[propyloxy]-butin-(2) (XVI)*: 25.4 g *Chlormethylpropyläther*<sup>19)</sup> in 70 ccm CS<sub>2</sub> ließ man zu 20 g *I* und 31 g Aluminiumchlorid in 400 ccm CS<sub>2</sub> bei 2° innerhalb einer Stde. eintröpfen. Es wurde gearbeitet, wie bei der Darstellung der Alkinone angegeben. Bei der Destillation über eine Drehbandkolonne unter Stickstoff wurde eine Fraktion vom Sdp.<sub>14</sub> 101° erhalten, aus der nach gaschromatographischer Trennung *XVI*, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4390, analysenrein ausfiel. Ausb. 8.3 g (41%).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (170.2) Ber. C 70.54 H 10.65 Gef. C 70.57 H 10.82

*Bis-[3-trimethylsilyl-propin-(2)-yl]-äther (XVII)*: 7.0 g *Bis-chlormethyl-äther*<sup>20)</sup> in 20 ccm CS<sub>2</sub> wurden innerhalb von 45 Min. bei 2° in eine Mischung von 20 g *I* und 15.6 g Aluminiumchlorid in 400 ccm CS<sub>2</sub> eingetropft. Aufarbeitung wie bei den Alkinonen lieferte bei Fraktionierung unter Stickstoff 12.5 g (90%) *XVII* vom Sdp.<sub>13</sub> 121°; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4605.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>OSi<sub>2</sub> (238.4) Ber. C 60.45 H 9.30 Gef. C 60.50 H 9.33

*Bis-[3-trimethylsilyl-propyl]-äther (XVIII)*: Hydrierung von *XVII* mit *Wasserstoff* in Gegenwart von Raney-Nickel erfolgte bei 135 atü innerhalb von 5 Stdn. Die Fraktionierung ergab *XVIII* vom Sdp.<sub>19</sub> 127°; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4350.

C<sub>12</sub>H<sub>30</sub>OSi<sub>2</sub> (246.5) Ber. C 58.47 H 12.26 Gef. C 58.72 H 12.04

<sup>19)</sup> Dargestellt nach H. R. HENZE, V. B. DUFF, W. H. MATTHEWS JR., J. W. MELTON und E. O. FORMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1222 [1942].

<sup>20)</sup> Dargestellt nach S. R. BUC, *Org. Syntheses* **36**, S. 1, 1. Aufl., Verlag John Wiley and Sons, Inc., New York 1956.

## Reaktionen von Silylacetylenen mit Säurechloriden und Säureanhydriden

| Silyl-<br>acetylen<br>(g)            | Säurechlorid<br>bzw. -anhydrid<br>(g) | AlCl <sub>3</sub><br>(g) | Reakt.-<br>Prod.  | Sdp./Torr                              | Brechungs-<br>index<br>$n_D^{20}$ | Ausb.<br>g<br>(%) | Bruttoformel<br>(Mol.-Gew.)  | C                        | H            | N              |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------|--|-----------------------------------|-------------------|--|--------------------------|--------------|----------------|
| I <sup>4)</sup> (33)                 | IV (15.2)                             | 26                       | VIII              | 156°/760                               | 1.4415                            | 24<br>(90)        | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> OSi<br>(140.2)  | Ber. 59.95<br>Gef. 59.97 | 8.62<br>8.72 |                |
| I (15)                               | Acetanhydrid<br>(9)                   | 23.5                     | VIII              |  |                                   | 8.5<br>(68)       |  |                          |              |                |
| I (10)                               | V (5.4)                               | 7.8                      | IX                | 70.5°/15                               | 1.4442                            | 6.5<br>(85)       | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> OSi<br>(154.3)  | Ber. 62.28<br>Gef. 62.38 | 9.14<br>8.84 |                |
| I (10)                               | VII (6.6)                             | 5.4                      | XI                | 89°/14                                 | 1.4700                            | 8.2<br>(81)       | C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> ClOSi<br>(174.8)  | Ber. 48.13<br>Gef. 47.83 | 6.34<br>6.40 |                |
| I (15)                               | VI (16.3)                             | 11.7                     | X                 | 135°/0.25<br>Schmp. 107° <sup>a)</sup> | —                                 | 9.5<br>(43)       | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> Si<br>(247.3)                            | Ber. 58.28<br>Gef. 58.31 | 5.29<br>5.40 | 5.66<br>5.86   |
| II <sup>5)</sup> (20)                | IV (10.2)                             | 17.3                     | XII <sup>b)</sup> | 79°/18                                 | —                                 | 12<br>(75)        | —  |                          |              |                |
| II (22.9)                            | Propionsäure-<br>anhydrid (19.5)      | 20                       | XIX <sup>c)</sup> | 76°/15                                 | —                                 | 12.2<br>(57)      | —  |                          |              |                |
| III <sup>5)</sup> (20) <sup>d)</sup> | IV (9)                                | 15.2                     | XIII              | 141°/25                                | 1.5745                            | 8.2<br>(50)       | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O<br>(144.2)  | Ber. 83.31<br>Gef. 83.01 | 5.59<br>5.53 |                |
| III (16)                             | VII (10.2)                            | 12.1                     | XXI               | 105°/0.07<br>Schmp. 61° <sup>e)</sup>  | —                                 | 13.7<br>(54)      | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> OSi<br>(287.2)                           | Ber. 54.35<br>Gef. 54.39 | 5.61<br>5.52 |                |
|                                      |                                       |                          | XX                | Schmp. 173° <sup>f)</sup>              | —                                 |                   | C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>f)</sup><br>(358.7) | Ber. 53.56<br>Gef. 53.77 | 3.09<br>3.22 | 15.61<br>15.10 |

a) Blaugelbe Blättchen aus Petroläther.

b) Identifiziert als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 88°); K. BOWDEN, I. M. HEILBRON, E. R. H. JONES und B. C. L. WEDDON, J. chem. Soc. [London] 1946, 39.

c) Identifiziert als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 52°); R. B. DAVIS und D. H. SCHREIBER, J. Amer. chem. Soc. 78, 1675 [1956], geben 51—52° an.

d) Die Umsetzung erfolgte bei 15°; anschließend wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

e) Aus Petroläther.

f) Die angegebenen Werte beziehen sich auf das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon.

*Natriumphenylacetylid (XXIV) und 1-Phenyl-butin-(1)-on-(3) (XIII)*: 20.0 g III und 12.8 g sublimiertes XXII<sup>21)</sup> bzw. 6.1 g *Natriummethylat* (aus 2.6 g Na und 50 ccm absol. Methanol) erhitzte man 7 Stdn. im Ölbad bei 170–180°. Nach Abfiltrieren von XXIV konnten 15.0 g (83%) XXV bzw. 6.5 g (56%) XXVI isoliert werden. XXIV suspendierte man in Äther, rührte mit der äquiv. Menge *Acetanhydrid* 21 Stdn. bei –15° und säuerte anschließend mit verd. Salzsäure an. Aus der Ätherschicht ließen sich nach Behandeln mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknen mit Natriumsulfat nach Fraktionierung 8.2 g (50%) bzw. 4.5 g (37%) (bez. auf III) XIII vom Sdp.<sub>25</sub> 141° isolieren.

*1.7-Bis-trimethylsilyl-5-hydroxy-3-methylen-heptadiin-(1.6)-en-(4) (XXVII)*: 12 g sublimiertes XXII, in 70 ccm absol. Äther suspendiert, tropfte man unter Rühren innerhalb von 30. Min. bei –14° zu 15 g VIII in 500 ccm absol. Äther. Unter starker Wärmeentwicklung färbte sich das Reaktionsgemisch rotbraun. Nach Anwärmen auf Raumtemperatur wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit verd. Salzsäure zersetzt und mit Äther extrahiert. Die getrockneten Extrakte ließ man über eine Aluminiumoxid-Säule laufen, fraktionierte das Eluat nach Entfernen des Äthers und erhielt 2 g (14.4%) XXVII vom Sdp.<sub>1</sub> 136°.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OSi<sub>2</sub> (262.4) Ber. C 64.06 H 8.45 Gef. C 64.16 H 8.55

*2.4.5-Tris-trimethylsilyl-1.2.3-triazol (XXXVI)*: 20 g I und 13.5 g XXVIII erhitzte man 16 Tage lang in einem Autoklaven (50 ccm; V4A-Stahl) auf 175°. Die Fraktionierung ergab 22.0 g (66%) XXXVI vom Sdp.<sub>21</sub> 123°, ein farbloses, sehr feuchtigkeitsempfindliches Öl.

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (285.6) Ber. C 46.29 H 9.52 N 14.71 Gef. C 46.33 H 9.57 N 14.37

*4.5-Bis-trimethylsilyl-1.2.3-triazol (XXXVIII)*: Durch Behandeln von XXXVI mit Methanol in der Kälte entstand XXXVIII und gab nach Sublimieren bei 12 Torr farblose Nadeln vom Schmp. 134°.

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (213.4) Ber. C 45.03 H 8.92 N 19.22 Gef. C 45.27 H 9.14 N 19.63

*2.4-Bis-trimethylsilyl-5-phenyl-1.2.3-triazol (XXXVII)*: 15.0 g III und 10.0 g XXVIII wurden 6 Tage erhitzt, wie bei XXXVI beschrieben. Ausb. 21.7 g (87%) XXXVII vom Sdp.<sub>0.05</sub> 85°.

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (289.5) Ber. C 58.08 H 8.00 N 14.52 Gef. 58.32 H 8.26 N 14.86

*4-Trimethylsilyl-5-phenyl-1.2.3-triazol (XXXIX)*: Methanolyse von XXXVII in der Kälte lieferte XXXIX als farblose Nadeln vom Schmp. 91°.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>Si (217.3) Ber. C 60.79 H 6.95 N 19.33 Gef. C 60.77 H 7.06 N 19.35

*4 (bzw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol*: 3.8 g XXXIX in 40 ccm Methanol erhitzte man mit 5 ccm konz. Salzsäure 120 Stdn. im Luftbad unter Rückfluß. Nach Eingießen in Eiswasser, Extrahieren mit Äther und Trocknen des Extraktes verblieben nach Abziehen des Äthers 2.3 g (90%) farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 147°. Keine Schmp.-Depression mit authent. *4 (bzw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol*<sup>22)</sup>.

*4.5-Bis-trimethylsilyl-1-phenyl-1.2.3-triazol (XXXII)*: 15.0 g I und 10.5 g *Phenylazid* erhitzte man 19 Stdn. bei Normaldruck auf 110° und erhielt aus Methanol 19.3 g (76%) XXXII vom Schmp. 106° (farblose Nadeln).

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (289.5) Ber. C 58.08 H 8.00 N 14.52 Gef. C 58.28 H 8.03 N 14.51

*4-Trimethylsilyl-1.5-diphenyl-1.2.3-triazol (XXXV)*: 9.0 g XXIX und 13.2 g III setzte man wie bei XXXII zu 18.0 g Reaktionsprodukt um, das bei der Sublimation (100°/10<sup>-4</sup> Torr) 2 Fraktionen lieferte. Die erste Fraktion bestand aus 10.0 g XXXV vom Schmp. 98.5°.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>Si (293.4) Ber. C 69.58 H 6.52 N 14.21 Gef. C 69.08 H 6.31 N 14.19

<sup>21)</sup> Das Trimethylsilanol wurde nach L. BIRKOFER, A. RITTER und H. DICKOPP, Chem. Ber. 96, 1473 [1963], dargestellt; durch Behandeln mit Na in ätherischer Lösung erhielten sich das Na-Silanolat, das zur Reinigung sublimiert wurde.

<sup>22)</sup> Dargestellt nach E. OLIVERI-MANDALÀ und A. COPPOLA, Gazz. chim. ital. 40 II, 438 [1910].

Die zweite Fraktion (7.0 g) enthielt, wie die nachfolgende Methanolyse zeigte, vorwiegend XXXV und etwa 7.6% XXXIII.

*1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol (XL)*: 5.27 g XXXV in 40 ccm Methanol und 14 ccm konz. Salzsäure behandelte man, wie bei 4(bzw. 5)-Phenyl-1.2.3-triazol beschrieben, und erhielt aus Ligroin 3.9 g XL vom Schmp. 113°. Keine Schmp.-Depression mit authent. Präparat<sup>18)</sup>.

*1.4-Diphenyl-1.2.3-triazol (XLI)*: 7 g der zweiten Fraktion von XXXV (enthaltend XXXIII) wurden wie bei XL umgesetzt. Aus Toluol fielen 400 mg *Hydrolysenprodukt XLI* vom Schmp. 184–185° als glänzende Nadeln aus. (Keine Schmp.-Erniedrigung mit einem authent. Präparat<sup>18)</sup>.)

Aus der Mutterlauge fielen mit Ligroin 4.8 g XL (Schmp. 112°) aus.

*4(5)-Trimethylsilyl-1-phenyl-5(4)-acetyl-(XLII)* bzw. *4(5)-Trimethylsilyl-1-phenyl-5(4)-propionyl-1.2.3-triazol (XLIII)*: 1.0 g XXIX setzte man mit 1.2 g VIII bzw. IX, wie bei XXXII, um. Die braun gefärbten, zähflüssigen Reaktionsprodukte wurden in Äther gelöst und die Lösung über eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule gereinigt. Beim Abziehen des Äthers hinterblieben 1.8 g (80%) XLII bzw. 1.5 g (65%) XLIII, die nach Sublimation bei 70 bis 80°/10<sup>-4</sup> Torr einen Schmp. von 52.5° bzw. 63° hatten.

XLII: C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OSi (259.4) Ber. C 60.20 H 6.61 N 16.20  
Gef. C 59.75 H 6.55 N 15.97

XLIII: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OSi (273.4) Ber. C 61.50 H 7.00 N 15.37  
Gef. C 61.53 H 6.91 N 15.20

---