

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

107. Jahrg. Nr. 12

S. 3717—3968

## C-Silylierte Isoxazole<sup>1)</sup>

Leonhard Birkofer\* und Rainer Stilke

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,  
 Institutsgruppe I, D-4000 Düsseldorf, Universitätsstr. 1

Eingegangen am 28. Mai 1974

Nitriloxide reagieren mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (**1**) zu 4,5-disilylierten 3-Alkyl- bzw. 3-Arylisoxazolen **6–8**. Die entsprechende Reaktion einseitig silylierter Acetylderivate, wie Mono(trimethylsilyl)acetylen (**2**), 3,3-Dimethyl-3-sila-1,4-pentadiin (**12**) und 3,3,4,4-Tetramethyl-3,4-disila-1,5-hexadiin (**13**) führt nahezu ausschließlich zu 5-silylierten Produkten **9–11** und **14**, **15**. 3-Methyl-4,5-bis(trimethylsilyl)isoxazol (**6**) läßt sich selektiv in 4-Brom-3-methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (**16**) überführen.

### C-Silylated Isoxazoles<sup>1)</sup>

Nitriloxides react with bis(trimethylsilyl)acetylene (**1**) to form 4,5-disilylated isoxazoles **6–8**. The corresponding reaction of asymmetrically silylated acetylene derivatives as mono(trimethylsilyl)acetylene (**2**), 3,3-dimethyl-3-sila-1,4-pentadiyne (**12**), and 3,3,4,4-tetramethyl-3,4-disila-1,5-hexadiyne (**13**) yields almost exclusively the 5-silylated products **9–11** and **14**, **15**. 3-Methyl-4,5-bis(trimethylsilyl)isoxazole (**6**) leads to 4-bromo-3-methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazole (**16**) under mild conditions of reaction.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an Silaalkene zu silylierten 4,5-Dihydroisoxazolen ist in der Literatur sehr ausführlich besprochen worden<sup>2,3)</sup>. Vergleichbare Untersuchungen der Addition von Nitriloxiden an die dipolarophil reaktionsträgeren Silaalkine zu silylierten Isoxazolen wurden dagegen bisher nicht beschrieben. Lediglich in einer Arbeit von *Fritsch* und *Lefort*<sup>4)</sup> aus dem Jahre 1964 findet sich eine Notiz über die Darstellung eines C-silylierten Isoxazols.

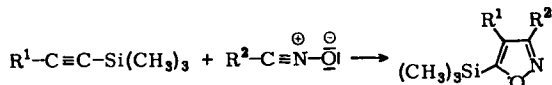
<sup>1)</sup> LVII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LVI. Mitteil.: *L. Birkofer* und *R. Stilke*, *J. Organomet. Chem.* **74**, C1 (1974).

<sup>2)</sup> *I. G. Kolokoltseva, V. N. Chistokletov* und *A. A. Petrov*, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 2612 (1970) [*C. A.* **75**, 20477n (1971)].

<sup>3)</sup> *I. G. Kolokoltseva, V. N. Chistokletov* und *A. A. Petrov*, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 2618 (1970) [*C. A.* **75**, 88689p (1971)].

<sup>4)</sup> *Rhône Poulenc S. A.* (Erf. *C. Fritsch* und *M. Lefort*), *Franz. Pat.* 1371325 (4. Sept. 1964) [*C. A.* **62**, 1689d (1965)].

In Fortführung unserer Arbeiten über die Addition von 1,3-Dipolen an Silaalkine und die Reaktivität silylierter Heteroaromaten<sup>5,6)</sup> untersuchten wir die 1,3-dipolare Addition von Nitriloxiden an symmetrische und unsymmetrische Silaalkine, wobei unser besonderes Interesse der Orientierung der Addition und der Reaktivität der silylierten Isoxazole galt.

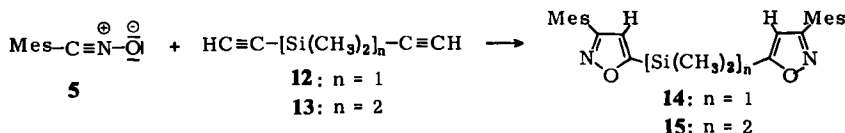


R <sup>1</sup>		R <sup>2</sup>		R <sup>1</sup>		R <sup>2</sup>	
1	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	6	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
2	H	4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
		5	Mes	8	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Mes	
				9	H	CH <sub>3</sub>	
				10	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
				11	H	Mes	

Mes = 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Das infolge sterischer Hinderung stabile 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid (5) setzten wir bei 50°C und in äquimolaren Mengen mit den Silaalkinen 1 und 2 zu 8 und 11 um, während die instabilen Dipole 3 und 4, durch basische Dehydrochlorierung aus den entsprechenden Chlorhydroxamsäuren erzeugt<sup>7)</sup>, in Gegenwart überschüssigen Dipolarophils 1 und 2 und unterhalb der Dimerisationstemperatur (−30° bzw. 0°C) zur Reaktion gebracht wurden unter Bildung von 6, 7, 9 und 10. Mit Ausnahme von 8 wurden sämtliche Isoxazole durch fraktionierte Destillation gereinigt. 6 sowie 9–11 sind farblose Flüssigkeiten, 7 und 8 kristalline Substanzen.

Die bei Raumtemperatur durchgeführte Addition von 5 an 3,3-Dimethyl-3-sila-1,4-pentadiin (12) sowie das noch nicht beschriebene 3,3,4,4-Tetramethyl-3,4-disila-1,5-hexadiin (13) führte quantitativ zu 14 und 15, farblosen kristallinen Verbindungen.



Die Isoxazole 6–11 und 14, 15 sind in reiner Form sehr beständig. Ihre Struktur wurde elementaranalytisch, <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopisch gesichert.

Die Orientierung der Addition ist einheitlich: es wurden überwiegend<sup>8)</sup> die 5-Trimethylsilyl-Isomeren isoliert, deren Struktur zum einen durch das massenspektroskopische Verhältnis M<sup>+</sup>/[M − CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup><sup>9)</sup> und zum anderen durch das im Vergleich zum 5-Proton (τ = 1.5) deutlich bei höherem Feld absorbierende 4-Proton (τ = 3.5)<sup>10)</sup> bewiesen werden konnte.

<sup>5)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. **96**, 3280 (1963).

<sup>6)</sup> L. Birkofer und M. Franz, Chem. Ber. **100**, 2681 (1967).

<sup>7)</sup> M. Christl und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. **1968**, 5209.

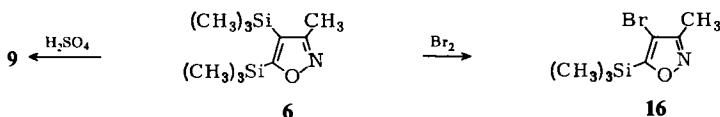
<sup>8)</sup> Die quantitative <sup>1</sup>H-NMR-Analyse der Rohprodukte durch gemittelte Integration über strukturspezifische Absorptionssignale zeigte im Fall der Verbindung 10, 11 und 15 geringe Mengen (3.5–5%) der 4-Trimethylsilyl-Isomeren. In den Reinprodukten konnten sie jedoch nicht mehr nachgewiesen werden.

<sup>9)</sup> L. Birkofer, M. Franz und G. Schmidberg, Org. Mass Spectrom. **8**, 347 (1974).

<sup>10)</sup> H. Laurent und G. Schulz, Chem. Ber. **102**, 3324 (1969).

Die von *Birkofer* und *Franz*<sup>11)</sup> an C-silylierten Pyrazolen erfolgreich durchgeführte elektrophile Substitution von Trimethylsilylgruppen ließ sich wegen der vergleichsweise geringen Aromatizität des Isoxazolringes<sup>12)</sup> nicht in vollem Umfang auf C-silylierte Isoxazole übertragen. Daß jedoch die Anwesenheit einer Trimethylsilylgruppe auch die Reaktivität von Isoxazolen gegenüber elektrophilen Agentien erhöht, konnte anhand von Bromierungs- und Entsilysierungsversuchen gezeigt werden.

Bei der Reaktion von 3-Methyl-4,5-bis(trimethylsilyl)isoxazol (**6**) in Tetrachlorkohlenstoff mit äquimolaren Mengen Brom bei Raumtemperatur erfolgte selektive Substitution der 4-Trimethylsilylgruppe zu 4-Brom-3-methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (**16**), einer farblosen Flüssigkeit, deren Konstitution elementaranalytisch und durch Protonenresonanz- und Massenspektren gesichert ist.



Ebenfalls nach einem elektrophilen Mechanismus verläuft die protolytische Entsilysierung von **6** mit konzentrierter Schwefelsäure; sie führt innerhalb von 2 h bei 50°C zur selektiven und quantitativen Bildung von 3-Methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (**9**).

Für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren danken wir sehr herzlich Herrn Dr. G. *Schmidtberg*.

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die Massenspektren wurden mit dem Modell CH 5 der Firma Varian MAT GmbH, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Gerät A-60 A der Firma Varian aufgenommen.

**3,3,4,4-Tetramethyl-3,4-disila-1,5-hexadiin (13)**: In einer mit Stickstoff gefüllten Apparatur werden 400 ml absol. THF vorgelegt und mit über konz. Schwefelsäure getrocknetem Acetylen gesättigt. Bei anhaltend kräftigem Acetylenstrom gibt man innerhalb 6 h portionsweise (etwa 15 ml) 1.5 Liter einer 1 M Äthylmagnesiumbromidlösung in THF zu, wobei man jeweils das Ende der Äthanentwicklung abwartet und darauf achtet, daß die Temp. 30°C nicht überschreitet. Nach weiteren 20 min spült man die Apparatur mit Stickstoff und trägt bei maximal 40°C 140 g (0.75 mol) 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan in 100 ml absol. THF tropfenweise ein. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 3 h bei gleicher Temp. gerührt, mit Eiswasser/Ammoniumchlorid hydrolysiert und die organische Phase mehrmals mit Wasser neutral und THF-frei gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat gewinnt man durch fraktionierte Destillation über eine 30-cm-Füllkörperkolonne 69 g (57%) reines **13** vom Sdp. 77–78°C/65 Torr;  $n_D^{20}$  1.6385.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 7.54 (s, CH), 9.72 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). — MS (70 eV):  $m/e$  = 166 (10%, M<sup>+</sup>), 155 (59%, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 83 (100%).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>Si<sub>2</sub> (166.4) Ber. C 57.78 H 8.48 Gef. C 57.72 H 8.41

<sup>11)</sup> L. *Birkofer* und M. *Franz*, Chem. Ber. **105**, 1759 (1972).

<sup>12)</sup> R. A. *Barnes* in Heterocyclic Compounds (Ed. R. C. *Elderfield*), Bd. 5, S. 452ff., J. Wiley and Sons, Inc., London 1957.

**3-Methyl-4,5-bis(trimethylsilyl)isoxazol (6):** Zu 9.35 g (0.10 mol) roher Acetochlorhydroxamsäure<sup>13)</sup> und 25.56 g (0.15 mol) Bis(trimethylsilyl)acetylen (1)<sup>14)</sup> in 100 ml absol. Äther werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  langsam 11.13 g (0.11 mol) wasserfreies Triäthylamin getropft und noch weitere 2 h bei gleicher Temp. gerührt. Nach Erwärmen der Mischung auf Raumtemp. wird das Triäthylammoniumchlorid abfiltriert, das Filtrat dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung i. Vak. eingeengt. Bei der Destillation des Rückstandes über eine 10-cm-Füllkörperkolonne werden 10.42 g (46%) analysenreines **6** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $57^{\circ}\text{C}/0.02$  Torr erhalten;  $n_D^{20}$  1.4762.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 7.72$  (s, 3- $\text{CH}_3$ ), 9.60 (s, 5-Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 9.66 (s, 4-Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/e = 227$  (12%,  $\text{M}^+$ ), 212 (90%,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 73 (100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NOSi}_2$  (227.5) Ber. C 52.80 H 9.22 N 6.11 Si 24.70  
Gef. C 52.83 H 9.15 N 6.25 Si 24.74

**3-Phenyl-4,5-bis(trimethylsilyl)isoxazol (7):** 15.52 g (0.10 mol) Benzochlorhydroxamsäure<sup>15)</sup> und 25.56 g (0.15 mol) **1**<sup>14)</sup> werden in 100 ml absol. Äther aufgenommen und bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 11.13 g (0.11 mol) wasserfreies Triäthylamin eingetragen. Nach 2 h Rühren bei  $0^{\circ}\text{C}$  wird die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt, vom Triäthylammoniumchlorid abfiltriert, das Filtrat mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung i. Vak. eingeengt. Die Destillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne ergibt 12.70 g (44%) **7** vom Sdp.  $114^{\circ}\text{C}/0.5$  Torr. Das in der Vorlage auskristallisierende **7** fällt nach Umlösen aus absol. Methanol in farblosen Kristallen vom Schmp.  $53-54^{\circ}\text{C}$  analysenrein an.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.57$  (s, 3- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 9.56 (s, 5-Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 9.91 (s, 4-Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/e = 289$  (26%,  $\text{M}^+$ ), 274 (75%,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 73 (100%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NOSi}_2$  (289.5) Ber. C 62.23 H 8.00 N 4.84 Si 19.40  
Gef. C 62.37 H 7.85 N 5.01 Si 19.57

**3-Mesityl-4,5-bis(trimethylsilyl)isoxazol (8):** 16.12 g (0.10 mol) 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid (**5**)<sup>16)</sup> und 17.04 g (0.10 mol) **1**<sup>14)</sup> werden innig vermischt, unter Rühren auf  $50^{\circ}\text{C}$  erwärmt und nach Verflüssigung des Reaktionsgemisches noch 1 h bei  $80^{\circ}\text{C}$  gerührt. Bei Behandlung des viskosen Öls mit absol. Methanol in der Kälte bildeten sich farblose Kristalle. Aus absol. Methanol in Gegenwart von Aktivkohle 32.70 g (98%) reines **8** vom Schmp.  $81^{\circ}\text{C}$ .

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.14$  (s, 3'-H, 5'-H), 7.74 (s, 4'- $\text{CH}_3$ ), 8.02 (s, 2'- $\text{CH}_3$ , 6'- $\text{CH}_3$ ), 9.56 (s, 5-Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 10.00 (s, 4-Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/e = 331$  (29%,  $\text{M}^+$ ), 316 (30%,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 73 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NOSi}_2$  (331.6) Ber. C 65.19 H 8.82 N 4.24 Si 16.94  
Gef. C 65.18 H 8.61 N 4.35 Si 16.85

**3-Methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (9):** Zu 9.35 g (0.10 mol) roher Acetochlorhydroxamsäure<sup>13)</sup> und 14.73 g (0.15 mol) Mono(trimethylsilyl)acetylen (**2**)<sup>17)</sup> in 100 ml absol. Äther werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  langsam 11.13 g (0.11 mol) wasserfreies Triäthylamin getropft. Man rührt weitere 2 h bei gleicher Temp., filtriert nach Erwärmen auf Raumtemp. das Triäthylammoniumchlorid ab, wäscht das Filtrat mit kleinen Mengen Wasser neutral, trocknet über Magnesiumsulfat und engt i. Vak. ein. Die Destillation des Rückstandes über eine 10-cm-Füllkörperkolonne liefert 10.6 g (69%) reines **9** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $70-71^{\circ}\text{C}/12$  Torr;  $n_D^{20}$  1.5235.

<sup>13)</sup> H. Wieland, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 1676 (1907).

<sup>14)</sup> K. C. Frisch und R. B. Young, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4853 (1952).

<sup>15)</sup> A. Werner und H. Buss, Ber. Deut. Chem. Ges. **27**, 2193 (1894).

<sup>16)</sup> C. Grundmann in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/3, S. 845, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

<sup>17)</sup> C. S. Kraihanzel und M. L. Losee, J. Organomet. Chem. **10**, 427 (1967).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 3.73 (s, 4-H), 7.76 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 9.68 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/e* = 155 (22%, M<sup>+</sup>), 140 (53%, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 73 (100%).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NOSi (155.3) Ber. C 54.15 H 8.44 N 9.02 Si 18.09  
Gef. C 54.24 H 8.28 N 9.16 Si 18.06

*3-Phenyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol* (**10**): 15.52 g (0.10 mol) Benzochlorhydroxamsäure<sup>15)</sup> und 14.73 g (0.15 mol) **2**<sup>17)</sup> werden in 100 ml absol. Äther aufgenommen. Bei 0°C gibt man unter Rühren 11.13 g (0.11 mol) frisch destilliertes Triäthylamin zu, rührt weitere 2 h bei gleicher Temp., filtriert nach Erwärmen auf 25°C das Triäthylammoniumchlorid ab, wäscht das Filtrat dreimal mit je 30 ml Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird über eine 10-cm-Vigreuxkolonne destilliert und 13.50 g (62%) reines **10** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 80°C/0.06 Torr, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5371, gewonnen.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.50 (mc, 3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.27 (s, 4-H), 9.67 (s, 5-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/e* = 217 (58%, M<sup>+</sup>), 216 (22%, [M - H]<sup>+</sup>), 202 (9%, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 73 (100%).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NOSi (217.4) Ber. C 66.31 H 6.95 N 6.44 Si 12.88  
Gef. C 66.12 H 6.80 N 6.44 Si 12.73

*3-Mesityl-5-(trimethylsilyl)isoxazol* (**11**): 16.12 g (0.10 mol) **5**<sup>16)</sup> und 9.82 g (0.10 mol) **2**<sup>17)</sup> werden bei Raumtemp. und nach Verflüssigung der Reaktionsmischung 1/2 h bei 80°C gerührt. Die anschließende Destillation liefert 25.80 g (98%) reines **11** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 125°C/0.1 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5238.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 3.27 (s, 3'-H, 5'-H), 3.75 (s, 4-H), 7.82 (s, 4'-CH<sub>3</sub>), 8.00 (s, 2'-CH<sub>3</sub>, 6'-CH<sub>3</sub>), 9.67 (s, 5-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). — MS (70 eV): *m/e* 259 (38%, M<sup>+</sup>), 258 (23%, [M - H]<sup>+</sup>), 244 (6.7%, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 73 (100%).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NOSi (259.4) Ber. C 69.45 H 8.16 N 5.40 Si 10.83  
Gef. C 69.26 H 8.23 N 5.49 Si 10.71

*Bis(3-mesityl-5-isoxazolyl)dimethylsilan* (**14**): 4.84 g (30 mmol) **5**<sup>16)</sup> werden in 40 ml absol. Äther aufgenommen und unter Rühren 1.62 g (15 mmol) 3,3-Dimethyl-3-sila-1,4-pentadiin (**12**)<sup>17)</sup> in 10 ml absol. Äther tropfenweise eingetragen. Man rührt weitere 2 h bei 40°C und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Nach Verreiben des zurückbleibenden Öls mit absol. Methanol fällt **14** kristallin aus. Aus absol. Methanol 6.30 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. 112°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 3.07 (s, 3'-H, 5'-H), 3.40 (s, 4-H), 7.72 (s, 4'-CH<sub>3</sub>), 7.88 (s, 2'-CH<sub>3</sub>, 6'-CH<sub>3</sub>), 9.23 (s, 5-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). — MS (70 eV): *m/e* 430 (100%, M<sup>+</sup>), 415 (12.5%, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 244 (20%), 186 (54%).

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (430.6) Ber. C 72.51 H 7.02 N 6.50 Si 6.52  
Gef. C 72.47 H 6.83 N 6.50 Si 6.51

*1,2-Bis(3-mesityl-5-isoxazolyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan* (**15**): 4.84 g (30 mmol) **5**<sup>16)</sup> werden in 40 ml absol. Äther aufgenommen, unter Rühren 2.49 g (15 mmol) 3,3,4,4-Tetramethyl-3,4-disila-1,5-hexadiin (**13**) in 10 ml absol. Äther eingetragen, weitere 2 h gerührt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Aus absol. Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 126.5°C. Ausb. 6.95 g (95%) **15**.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 3.10 (s, 3'-H, 5'-H), 3.65 (s, 4-H), 7.70 (s, 4'-CH<sub>3</sub>), 7.94 (s, 2'-CH<sub>3</sub>, 6'-CH<sub>3</sub>), 9.50 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). — MS (70 eV): *m/e* 488 (25%, M<sup>+</sup>), 473 (3.3%, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 244 (100%).

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (488.8) Ber. C 68.80 H 7.42 N 5.73 Si 11.49  
Gef. C 68.76 H 7.30 N 5.77 Si 11.40

*4-Brom-3-methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (16)*: In eine Lösung von 5.66 g (25 mmol) 3-Methyl-4,5-bis(trimethylsilyl)isoxazol (**6**) in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 4.00 g (25 mmol) Brom in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff bei 25°C eingetragen. Man rührt die bereits nach 10 min entfärbte Lösung weitere 2 h und destilliert anschließend Trimethylbromsilan und Lösungsmittel i. Vak. ab. Nach Fraktionierung über eine 10-cm-Füllkörperkolonne werden 4.04 g (69%) **16** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 53–54°C/1.8 Torr,  $n_D^{20}$  1.6392, erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 7.77$  (s, 3- $\text{CH}_3$ ), 9.58 (s, 5-Si( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ). — MS (70 eV):  $m/e$  235 (10%,  $\text{M}^+$ ), 233 (10%,  $\text{M}^+$ ), 220 (13%,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 218 (13%,  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ ), 73 (100%).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BrNOSi}$  (234.2) Ber. C 35.90 H 5.16 Br 34.12 N 5.98 Si 11.99

Gef. C 36.03 H 5.23 Br 34.09 N 5.86 Si 11.84

*3-Methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (9) aus 3-Methyl-4,5-bis(trimethylsilyl)isoxazol (6)*: 2.27 g (10 mmol) **6** und 4.90 g (50 mmol) konz. Schwefelsäure werden 2 h bei 50°C gerührt. Die Lösung wird anschließend in 100 ml Eiswasser gegossen, mit festem Natriumhydrogencarbonat auf pH 5–6 abgestumpft, die wäbr. Phase fünfmal mit je 30 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung i. Vak. eingeengt. Die Destillation der zurückbleibenden Flüssigkeit liefert 1.53 g (99%) eines in IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit **9** identischen Produktes vom Sdp. 70°C/12 Torr.

[205/74]