

## Silyl-Derivate von Pyrazol, Isoxazol und 1,2,3-Triazol<sup>1)</sup>

Leonhard Birkofer\* und Klaus Richtzenhain

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 20. Dezember 1978

1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**1**) wird durch Addition von Hydrazin (**2**) in 3(5)-(Trimethylsilylmethyl)pyrazol (**4a**) übergeführt. Bei der Reaktion von **1** mit Methylhydrazin (**3**) entstehen 1-Methyl-5-(trimethylsilylmethyl)pyrazol (**4b**) und 1-Methyl-3-(trimethylsilylmethyl)pyrazol (**5**). — Durch Umsetzung von Hydroxylamin mit **1** in Ethanol bildet sich 5-(Trimethylsilylmethyl)isoxazol (**6**), während in Pyridin neben **6** noch 3-Methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (**7**) auftritt. Die 5-(Trimethylsilyl)isoxazole **7** und **10a–e** können auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Acyl(trimethylsilyl)acetylene **8a–f** synthetisiert werden. Die Verbindungen **8a–f** geben mit freier Stickstoffwasserstoffsäure die 4-Acyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazole **12a–f**.

### Silyl Derivatives of Pyrazole, Isoxazole and 1,2,3-Triazole<sup>1)</sup>

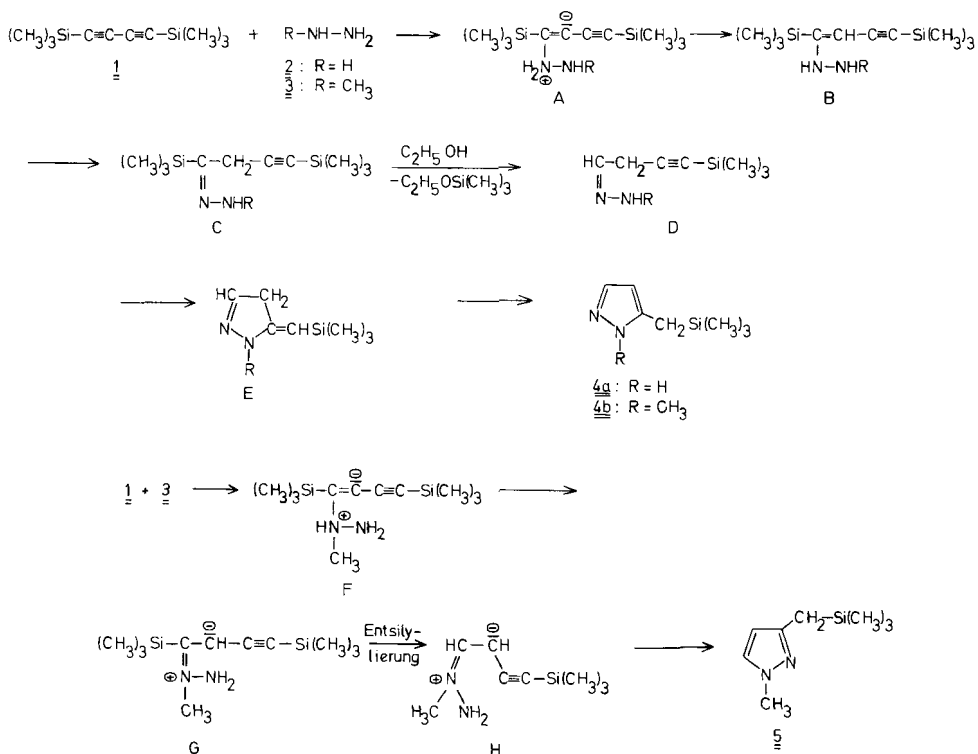
The addition of 1,4-bis(trimethylsilyl)1,3-butadiyne (**1**) to hydrazine (**2**) affords 3(5)-(trimethylsilylmethyl)pyrazole (**4a**). The reaction of **1** with methylhydrazine leads to 1-methyl-5-(trimethylsilylmethyl)pyrazole (**4b**) and 1-methyl-3-(trimethylsilylmethyl)pyrazole (**5**). **1** and hydroxylamine (**3**) in ethanol give 5-(trimethylsilylmethyl)isoxazole (**6**); in pyridine **6** and 3-methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazole (**7**) are formed. The 5-(trimethylsilyl)isoxazoles **7** and **10a–e** can be synthesized by reaction of hydroxylamine with the acyl(trimethylsilyl)acetylenes **8a–f**. Compounds **8a–f** react with hydrazoic acid to form the 4-acyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazoles **12a–f**.

In Weiterführung unserer Untersuchungen zur Synthese von C-silylierten Heterocyclen studierten wir Additionsreaktionen an trimethylsilylierten 1,3-Butadienen.

### Pyrazole

Bei der Einwirkung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**1**) auf wasserfreies Hydrazin (**2**) in absol. Alkohol wird unter Verlust einer Trimethylsilylgruppe 3(5)-(Trimethylsilylmethyl)pyrazol (**4a**) erhalten. Hierbei erfolgt vermutlich im ersten Reaktionsschritt ein nucleophiler Angriff des Stickstoffs von **2** an C-1 des 1,3-Butadiin-Systems, wobei das entstandene Addukt A zur Verbindung B und diese anschließend in das Hydrazon-Derivat C umgelagert wird. Als heteroanaloges  $\alpha$ -trimethylsilyl-substituiertes Keton-Derivat wird C unter Si–C-Spaltung leicht in die Zwischenstufe D und diese unter Ringschluß über E in **4a** übergeführt.

Läßt man **1** mit Methylhydrazin (**3**) reagieren, so entstehen zwei Isomere, und zwar 1-Methyl-5-(trimethylsilylmethyl)pyrazol (**4b**) sowie 1-Methyl-3-(trimethylsilylmethyl)pyrazol (**5**) im Verhältnis 10:1 bei Raumtemperatur, jedoch 1:4 in der Siedehitze. **4b** wird wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus wie **4a** gebildet, d. h. Methylhydrazin (**3**)

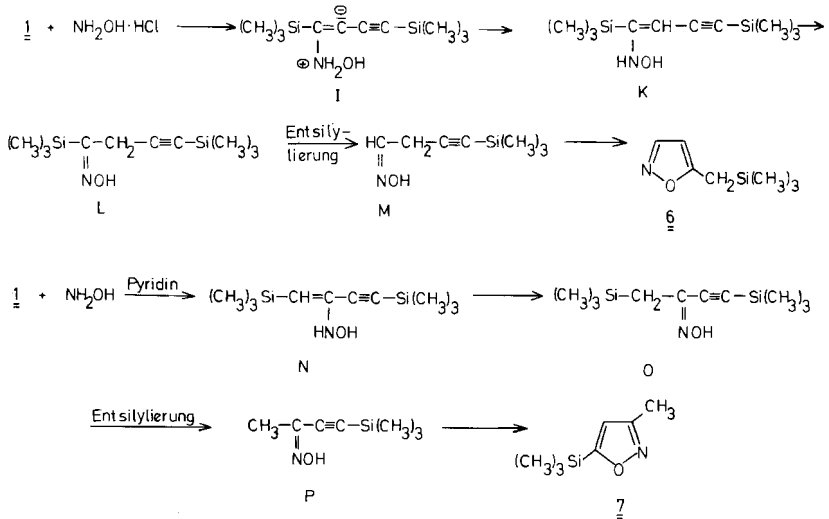


greift zunächst mit dem primären N-Atom nucleophil an C-1 des Butadiin-Derivats an, und anschließend werden wie bei **4a** die gleichen Zwischenstufen durchlaufen. Bei der Bildung von **5** findet ein nucleophiler Primärangriff des sekundären Methylhydrazin-N-Atoms an C-1 des Butadiin-Systems statt. Das Additionsprodukt **F** kann in eine enaminiartige Zwischenstufe **G** übergehen, die nach Abspaltung einer Silylgruppe die Zwischenstufe **H** bildet und deren darauffolgender Ringschluß **5** ergibt. Für die Konstitutionszuordnung der beiden Isomeren **4b** und **5** wurden die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit denen von 1,3- und 1,5-Dimethylpyrazol verglichen<sup>2)</sup>.  $\tau$ -Werte liegen die  $\tau$ -Werte von 3-H bei **4b** und 1,5-Dimethylpyrazol bei tieferem Feld (2.67 und 2.69) als die Werte von 5-H bei **5** und 1,3-Dimethylpyrazol (3.05 und 2.74). Die Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  von **4b** und 1,5-Dimethylpyrazol betragen 1.90 Hz, während die Kopplungskonstanten  $J_{4,5}$  von **5** 2.1 Hz und die von 1,3-Dimethylpyrazol den Wert von 2.2 Hz aufweisen.

### Isoxazole

Die Reaktion von **1** mit Hydroxylammoniumchlorid in alkoholischem Medium in Gegenwart von Natriumacetat führt zu 5-(Trimethylsilylmethyl)isoxazol (**6**). Ähnlich wie bei der Synthese der Pyrazole **4a**, **4b** und **5** greifen bei der Bildung von **6** der Stickstoff des Hydroxylamins am C-Atom 1 von **1** an, unter Bildung des betainartigen Adduktes **I**, das über **K** in das Oxim **L** umgelagert wird. Auch in diesem Falle tritt leicht eine Entsilylierung ein, wobei das entstandene **M** unter Ringschluß und anschließende Umlagerung in **6** übergeht.

Wird die Reaktion von **1** mit Hydroxylamin in Pyridin durchgeführt, entsteht neben **6** noch 3-Methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (**7**), das sich mit dem aus Acetonitriloxid und Trimethylsilyl-acetylen hergestellten<sup>3)</sup> Isoxazolderivat als identisch erwies. Die Bildung von **7** führen wir auf einen nucleophilen Angriff des Hydroxylamin-Stickstoffs am C-Atom 2 von **1** zurück. Unter Umlagerung des Additionsproduktes N in das Oxim O und dessen Entsilylierung entsteht das Oxim P, das unter Ringschluß in **7** verwandelt wird.



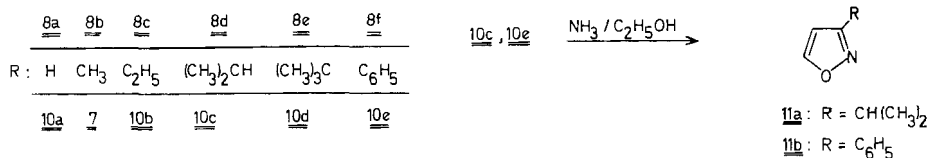
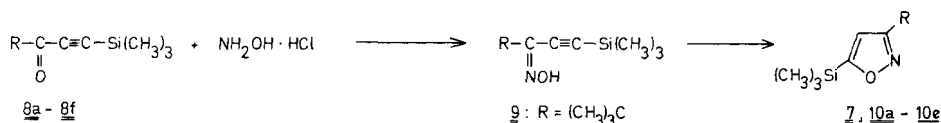
Falls die Annahme der Bildung von P als Zwischenstufe bei der Synthese von **7** richtig ist, sollten außer **7** auch andere 3-Alkyl-5-(trimethylsilyl)isoxazole direkt aus den entsprechenden Acyl(trimethylsilyl)acetylenen durch Oximierung zugänglich sein.

Um dies zu prüfen, stellten wir nach der von uns früher angegebenen Methode<sup>4)</sup> 2,2-Dimethyl-2-sila-3-hexin-5-on [Acetyl(trimethylsilyl)acetylen] (**8b**), 2,2-Dimethyl- (**8c**), 2,2,6-Trimethyl- (**8d**), 2,2,6,6-Tetramethyl-2-sila-3-heptin-5-on (**8e**) und 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2-sila-3-pentin-5-on (**8f**) aus Bis(trimethylsilyl)acetylen und den entsprechenden Carbonsäurechloriden her.

Läßt man nun sowohl 2,2-Dimethyl-2-sila-3-pentin-5-al (**8a**) als auch die Acetylene **8b-f** mit Hydroxylammoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Ethanol reagieren, so erhält man, wie erwartet, 5-(Trimethylsilyl)isoxazol (**10a**), 3-Methyl- (**7**), 3-Ethyl- (**10b**), 3-Isopropyl- (**10c**), 3-*tert*-Butyl- (**10d**) und 3-Phenyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (**10e**). Arbeitet man in Abwesenheit von Natriumacetat, so gelingt es, das Oxim des 2,2,6,6-Tetramethyl-2-sila-3-heptin-5-ons (**9**) zu isolieren, das sich durch Kochen mit einem Überschuß an Hydroxylamin zu **10d** umlagern ließ.

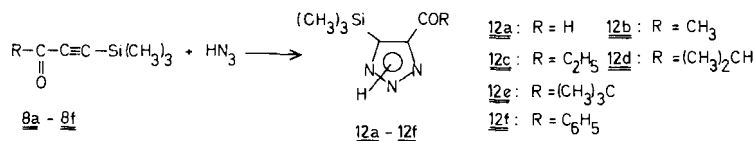
Die nicht cyclische Struktur von **9** beweist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (OH-Absorption bei  $\tau = -0.45$ ; Fehlen der Resonanzsignale der aromatischen Protonen) und das IR-Spektrum (C≡C-Valenzschwingung bei 2141 cm<sup>-1</sup>).

Die in 3-Stellung substituierten 5-(Trimethylsilyl)isoxazole lassen sich mit wäßrig alkoholischem Ammoniak in 5-Position entsilylieren. So entstehen aus **10c** und **e** 3-Isopropyl- (**11a**) und 3-Phenylisoxazol (**11b**).



## Triazole

Früher konnten wir zeigen<sup>4)</sup>, daß z. B. die Anlagerung von 2,2-Dimethyl-2-sila-3-hexin-5-on (**8b**) an Phenylazid 1-Phenyl-4(5)-(trimethylsilyl)-5(4)-acetyl-1,2,3-triazol liefert. Im Gegensatz hierzu fanden *Türk* und *Behringer*<sup>5)</sup> bei der Addition von freier Stickstoffwasserstoffsäure an Arylacetylenketone Ar-CO-C≡C-R (z. B. Ar u. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) nicht die erwarteten 1,2,3-Triazol-Derivate, sondern es entstanden unter Stickstoff-Eliminierung in 5-Stellung arylierte Isoxazole. Hierbei wird vermutlich die Stufe instabiler *cis*-Aroyl-vinylazide durchlaufen.



Im Einklang mit unserer früheren Untersuchung fanden wir jedoch, daß die Silaalkinone **8a**–**f** auch mit freier Stickstoffwasserstoffsäure nahezu quantitativ die erwarteten und bisher unbekanntenen 4-Formyl- (**12a**), 4-Acetyl- (**12b**), 4-Propionyl- (**12c**), 4-Isobutyryl- (**12d**), 4-(2,2-Dimethylpropionyl)- (**12e**) und 4-Benzoyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazole (**12f**) ergaben.

Die Massenspektren wurden liebenswürdigerweise von Herrn Dr. G. Schmidtberg und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Herrn Dr. H. Haddad aufgenommen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Typ F 521. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Spektrometer Varian A-60 A, Tetramethylsilan (TMS) innerer Standard. — Massenspektren: Varian MAT, Bremen, Modell CH 5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard-Gaschromatographen, Modell 5750. Die Destillationen erfolgten mit der Universal-Spaltröhrenkolonne MS 500 der Firma Fischer, 5300 Bonn.

3(5)-(Trimethylsilylmethyl)pyrazol (**4a**): Zu 19.44 g (0.10 mol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**1**)<sup>6)</sup> in 150 ml absol. Ethanol tropfte man in der Siedehitze unter Rühren binnen 1 h 3.00 g (0.10 mol) wasserfreies Hydrazin (**2**). Die Lösung wurde noch weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Die anschließende Destillation über eine 50-cm-Fischer-Kolonne ergab 11.30 g (73%) reines **4a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 130°C/14 Torr;  $n_D^{20}$  1.4859. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 10 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.89

(s, CH<sub>2</sub>), 4.19 (d, *J* = 1.5 Hz, 4-H), 2.68 (d, *J* = 1.5 Hz, 3-H), -3.48 (s, NH). - MS (20 eV): *m/e* 154 (72%, M<sup>+</sup>), 139 (76, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 112 (7, [*m/e* 139 - HCN]<sup>+</sup>), 73 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Si (154.3) Ber. C 54.49 H 9.15 N 18.16 Si 18.21  
Gef. C 54.48 H 9.16 N 18.35 Si 18.10

*1-Methyl-5-(trimethylsilylmethyl)pyrazol (4b) und 1-Methyl-3-(trimethylsilylmethyl)pyrazol (5)*: Zur Lösung von 19.44 g (0.10 mol) **1** in 150 ml absol. Ethanol tropfte man bei Raumtemp. 4.61 g (0.10 mol) wasserfreies Methylhydrazin, ließ diese bei Raumtemp. 6d stehen und destillierte anschließend das Lösungsmittel ab. Den Rückstand fraktionierte man über eine 50-cm-Fischer-Kolonnen und erhielt 7.60 g (45%) reines **4b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 90°C/16 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4811. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): τ = 10.03 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.13 (s, CH<sub>2</sub>), 6.5 (s, CH<sub>3</sub>), 4.2 (d, *J* = 1.9 Hz, 4-H), 2.67 (d, *J* = 1.9 Hz, 3-H). - MS (20 eV): *m/e* 168 (57%, M<sup>+</sup>), 167 (42, [M - H]<sup>+</sup>), 153 (42, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 126 (6, [*m/e* 153 - HCN]<sup>+</sup>), 73 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

Erfolgte die Zugabe des Methylhydrazins in der Siedehitze, so ließen sich nach 12 h Erhitzen unter Rückfluß 6.9 g (41%) reines **5** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 78°C/12 Torr und *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4729 isolieren. - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): τ = 9.97 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.97 (s, CH<sub>2</sub>), 6.54 (s, CH<sub>3</sub>), 4.2 (d, *J* = 2.1 Hz, 4-H), 3.05 (d, *J* = 2.1 Hz, 5-H). - MS (20 eV): *m/e* 168 (45%, M<sup>+</sup>), 167 (100, [M - H]<sup>+</sup>), 153 (61, M - CH<sub>3</sub>), 73 (69, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Si (168.3) Ber. C 57.09 H 9.58 N 16.64 Si 16.69  
**4b**: Gef. C 57.21 H 9.63 N 16.73 Si 16.63  
**5**: Gef. C 57.07 H 9.46 N 16.74

*5-(Trimethylsilylmethyl)isoxazol (6)*: In eine siedende Lösung von 19.44 g (0.10 mol) **1** und 6.95 g (0.10 mol) Hydroxylammoniumchlorid in 250 ml Ethanol gab man tropfenweise unter Rühren innerhalb 1 h eine konz. wäbr. Lösung von 13.60 g (0.10 mol) Natriumacetat-trihydrat. Das Reaktionsgemisch wurde noch 5 d unter Rückfluß erhitzt, anschließend die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert und der Rückstand dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser, wäbr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, wieder mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erbrachte die Destillation über eine 50-cm-Fischer-Kolonnen 9.20 g (59%) reines **6** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79°C/14 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4594. - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.94 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.77 (s, CH<sub>2</sub>), 4.25 (d, *J* = 2 Hz, 4-H), 2.02 (d, *J* = 2 Hz, 3-H). - MS (20 eV): *m/e* 155 (26%, M<sup>+</sup>), 140 (8, [M - CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 75 (18, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH), 73 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

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 54.04 H 8.48 N 8.97 Si 18.01

In einem analogen Versuch wurden Ethanol und Natriumacetatlösung durch 500 ml Pyridin ersetzt. Nach 3tägigem Erhitzen unter Rückfluß destillierte man die Hauptmenge Pyridin ab und entfernte den Rest nach Aufnehmen in Ether durch Waschen mit verd. Salzsäure. Entsäuern der Etherphase mit wäbr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Waschen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und anschließende fraktionierende Destillation über eine 50-cm-Fischer-Kolonnen erbrachte 6.1 g (39%) **6**, das laut <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum ca. 10% 3-Methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (**7**) enthielt.

*Darstellung der Silaalkinone 8a - f*: 2,2-Dimethyl-2-sila-3-pentin-5-al (**8a**) ist nach Komarov und Yarosh<sup>7)</sup>, 2,2-Dimethyl-2-sila-3-hexin-5-on (**8b**) sowie 2,2-Dimethyl-2-sila-3-heptin-5-on (**8c**) nach Birkofer, Ritter und Uhlenbrauck<sup>4)</sup> hergestellt worden. 2,2,6-Trimethyl-2-sila-3-heptin-5-on (**8d**), 2,2,6,6-Tetramethyl-2-sila-3-heptin-5-on (**8e**) und 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2-sila-3-pentin-5-on (**8f**) wurden in Analogie zu **8b** und **8c** wie folgt gewonnen: Zu 0.24 mol wasserfreiem, in 200 ml absol. Pentan suspendiertem Aluminiumchlorid wurde unter kräftigem Rühren bei 0°C eine Mischung von 0.2 mol Bis(trimethylsilyl)acetylen<sup>8)</sup> und 0.21 mol des entsprechenden Säurechlorids in 50 ml absol. Pentan innerhalb 1 h zugetropft; anschließend rührte man noch 1 h bei Raumtemp., goß auf 100 g Eis und rührte so lange, bis der gesamte Niederschlag gelöst war. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäbrige einmal mit Pentan extrahiert. Nach Waschen der vereinigten Pentan-Lösungen mit Wasser, wäbriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser, Trocknen

über wasserfreiem Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 30-cm-Füllkörperkolonne wurde fraktionierend destilliert.

**8d:** Ausb. 81%; Sdp. 73°C/12 Torr;  $n_D^{20}$  1.4422. – IR (Film): 2144 (C≡C), 1662 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.74 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.85 (d, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.42 (m, J = 7 Hz, CH). – MS (20 eV): m/e 168 (0.4%, M<sup>+</sup>), 153 (10, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 125 (100, [M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 97 (16, [m/e 125 – CO]<sup>+</sup>), 75 (6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOH), 73 (11, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>Si</sub> (168.3) Ber. C 64.24 H 9.58 Si 16.69 Gef. C 64.18 H 9.38 Si 16.80

**8e:** Ausb. 79%; Sdp. 80°C/14 Torr;  $n_D^{20}$  1.4405. – IR (Film): 2139 (C≡C), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.75 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.84 (s, CH<sub>3</sub>). – MS (20 eV): m/e 182 (0.4%, M<sup>+</sup>), 167 (17, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 139 (74), 125 (97, [M – tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 97 (30, [m/e 125 – CO]<sup>+</sup>), 75 (12, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si<sup>+</sup>OH), 73 (29, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 57 (100, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>Si</sub> (182.3) Ber. C 65.87 H 9.95 Si 15.40 Gef. C 66.04 H 9.99 Si 15.58

**8f:** Ausb. 76%; Sdp. 133°C/12 Torr;  $n_D^{20}$  1.5313. – IR (Film): 2147 (C≡C), 1639 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 10 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.1 – 3.1 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS (20 eV): m/e 202 (15%, M<sup>+</sup>), 201 (10, [M – H]<sup>+</sup>), 187 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 105 (10, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – C<sup>+</sup>=O).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>Si</sub> (202.3) Ber. C 71.23 H 6.97 Si 13.88 Gef. C 71.14 H 6.97 Si 14.09

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 5-(Trimethylsilyl)-isoxazole 7 und 10a – e:* Zu einer siedenden Lösung von 0.10 mol der Silaalkinone **8a – f** und 13.90 g (0.20 mol) Hydroxylammoniumchlorid in 250 ml Ethanol und 50 ml Wasser tropfte man unter Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 13.60 g (0.10 mol) Natriumacetat-trihydrat in 20 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt, ein eventueller Niederschlag abfiltriert und die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. entfernt. Nach Versetzen des Rückstandes mit Wasser und Extrahieren mit Ether wurde die Etherphase mehrmals mit Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der verbleibende Rückstand über eine 50-cm-Fischer-Kolonne fraktionierend destilliert.

*5-(Trimethylsilyl)isoxazol (10a):* Ausb. 5.40 g (38%); Sdp. 57°C/14 Torr;  $n_D^{20}$  1.5411. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.67 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.54 (d, J = 1.5 Hz, 4-H), 1.86 (d, J = 1.5 Hz, 3-H). – MS (20 eV): m/e 141 (27%, M<sup>+</sup>), 126 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 99 (54, [m/e 126 – HCN]<sup>+</sup>), 73 (65, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NOSi (141.3) Ber. C 51.02 H 7.85 N 9.92 Si 19.89  
Gef. C 50.93 H 7.82 N 9.86 Si 20.05

*3-Methyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (7):* Ausb. 9.80 g (63%); Sdp. 75°C/16 Torr;  $n_D^{20}$  1.5230. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.7 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.77 (s, CH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 4-H). – MS (20 eV): m/e 155 (45%, M<sup>+</sup>), 140 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 99 (64, [m/e 140 – CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>), 73 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

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 54.09 H 8.51 N 9.11 Si 18.18

*3-Ethyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (10b):* Ausb. 10.10 g (59%); Sdp. 86°C/16 Torr;  $n_D^{20}$  1.4561. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.7 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.76 (t, J = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.34 (q, J = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.69 (s, 4-H). – MS (20 eV): m/e 169 (82%, M<sup>+</sup>), 154 (48, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 126 (31, [m/e 154 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 99 (47, [m/e 154 – EtCN]<sup>+</sup>), 73 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NOSi (169.3) Ber. C 56.75 H 8.93 N 8.27 Si 16.59  
Gef. C 56.86 H 8.98 N 8.37 Si 16.84

*3-Isopropyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (10c):* Ausb. 12.30 g (67%); Sdp. 91°C/11 Torr;  $n_D^{20}$  1.4566. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.68 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.73 (d, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.95 (m, J = 7 Hz, CH), 3.68 (s, 4-H). – MS (20 eV): m/e 183 (88%, M<sup>+</sup>), 168 (25, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 126 (79, [m/e 168 – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 99 (37, [m/e 168 – iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> – CN]<sup>+</sup>), 73 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NOSi (183.3) Ber. C 58.96 H 9.35 N 7.64 Si 15.32  
Gef. C 58.83 H 9.34 N 7.68 Si 15.52

*3-tert-Butyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (10d)*: Das durch Destillation erhaltene Produkt vom Sdp. 105°C/16 Torr wurde mehrmals aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 9.10 g (46%); Schmp. 57.5–58°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.67 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.67 (s, CH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 4-H). – MS (20 eV): *m/e* 197 (43%, M<sup>+</sup>), 182 (9, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 126 (54, [m/e 182 – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 73 (25, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 57 (100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NOSi (197.4) Ber. C 60.86 H 9.70 N 7.10 Si 14.23  
Gef. C 60.75 H 9.54 N 7.22 Si 14.21

*3-Phenyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (10e)*: Ausb. 10.70 g (49%); Sdp. 109–110°C/0.3 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5372. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.68 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.24 (s, 4-H), 2.07–2.77 (m, 3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS (20 eV): *m/e* 217 (100%, M<sup>+</sup>), 216 (31, [M – H]<sup>+</sup>), 202 (12, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 99 (32, [m/e 202 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – CN]<sup>+</sup>), 73 (60, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NOSi (217.4) Ber. C 66.31 H 6.96 N 6.44 Si 12.92  
Gef. C 66.48 H 7.02 N 6.34 Si 12.82

*2,2,6,6-Tetramethyl-2-sila-3-heptin-5-on-oxim (9)*: Zu 18.23 g (0.10 mol) *2,2,6,6-Tetramethyl-2-sila-3-heptin-5-on (8e)* in 250 ml Ethanol tropfte man in der Siedehitze unter Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 13.90 g (0.20 mol) Hydroxylammoniumchlorid in 30 ml Wasser. Man rührte noch 1 h bei Siedetemp. und entfernte anschließend die Hauptmenge des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer i. Vak. Der Rückstand wurde mit Ether extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer i. Vak. eingengt. Mehrmaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol lieferte 8.60 g (42%) reines **9** vom Schmp. 75.5–76°C. – IR (KBr): 2142 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.75 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.78 (s, CH<sub>3</sub>), –0.45 (s, OH). – MS (20 eV): *m/e* 197 (12%, M<sup>+</sup>), 182 (42, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 180 (43, [M – OH]<sup>+</sup>), 75 (25, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si–OH), 73 (51, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 57 (100, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NOSi (197.4) Ber. C 60.86 H 9.70 N 7.10 Si 14.23  
Gef. C 61.03 H 9.53 N 7.02 Si 14.51

*3-tert-Butyl-5-(trimethylsilyl)isoxazol (10d)* aus **9**: Eine Lösung von 19.74 g (0.10 mol) **9** und 6.00 g (0.10 mol) Hydroxylammoniumchlorid in 150 ml Ethanol und 25 ml Wasser wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt, bis die Umsetzung vollständig war. Die Aufarbeitung, wie bei der Darstellung von **10d** beschrieben, ergab 10.1 g (51%) reines **10d**, das mit soeben erwähntem Produkt übereinstimmte.

*3-Isopropyl- (11a) und 3-Phenylisoxazol (11b)*: Zu einer Lösung von 9.16 g (50 mmol) **10c** bzw. 10.87 g (50 mmol) **10e** in 25 ml Ethanol tropfte man unter Rühren innerhalb von 30 min 5 ml konz. Ammoniaklösung. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 h bei Siedetemp. belassen, dann die Hauptmenge des Lösungsmittels entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Nach Waschen der Etherphase mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde über eine 50-cm-Fischer-Kolonnen fraktionierend destilliert.

**11a**: Ausb. 3.40 g (61%); Sdp. 140°C/760 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4372. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 8.72 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.93 (m, *J* = 7 Hz, CH), 3.80 (d, *J* = 1.5 Hz, 4-H), 1.72 (d, *J* = 1.5 Hz, 5-H). – MS (20 eV): *m/e* 111 (42%, M<sup>+</sup>), 96 (19, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 69 (15, [M – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 43 (100, (CH<sub>3</sub> –  $\overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$ )).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO (111.1) Ber. C 64.84 H 8.16 N 12.60 Gef. C 64.68 H 8.25 N 12.44

**11b**: Ausb. 4.9 g (67%); Sdp. 121°C/12 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5693. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.43 (d, *J* = 2 Hz, 4-H), 2.00–2.83 (m, 3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.66 (d, *J* = 2 Hz, 5-H). – MS (20 eV): *m/e* 145 (100%, M<sup>+</sup>), 144 (48, [M – H]<sup>+</sup>), 77 (15, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO (145.2) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65 Gef. C 74.57 H 5.00 N 9.56

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 4-Acyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazole 12a–f*: Zu einer Lösung von 0.10 mol der Silaalkinone **8a–f** und 25 ml konz. Salzsäure in 250 ml Methanol tropfte man unter Rühren bei 40°C innerhalb von 2 h eine Lösung von 0.25 mol Natriumazid in 75 ml Wasser. Einen eventuellen Niederschlag brachte man mit Wasser wieder in Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1–2 d bei 40°C gerührt und anschließend die Hauptmenge des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen. Nach Extrahieren des Rückstandes mit Ether, Waschen der Etherphase mit Wasser, wäfr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung

und wieder mit Wasser und anschließendem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert. Beim Abkühlen kristallisierte das jeweilige Triazol aus, das aus Ether bzw. Hexan umkristallisiert wurde. Anschließend wurde bei 60°C/0.01 Torr sublimiert.

**4-Formyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (12a):** Ausb. 14.2 g (83%); Schmp. 171–183°C (Zers.). – IR (KBr): 1689 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): τ = 9.58 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.1 (s, NH), –0.23 (s, CHO). – MS (20 eV): *m/e* 169 (0.1%, M<sup>+</sup>), 154 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 126 (52), 99 (50), 75 (58, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-OH), 73 (25, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (169.3) Ber. C 42.58 H 6.55 N 24.83 Si 16.60  
Gef. C 42.60 H 6.41 N 24.93 Si 16.85

**4-Acetyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (12b):** Ausb. 16.1 g (88%); Schmp. 159–159.5°C. – IR (KBr): 1674 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 9.53 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.17 (s, CH<sub>3</sub>), –4.74 (s, NH). – MS (20 eV): *m/e* 183 (0.1%, M<sup>+</sup>), 168 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 155 (7, [M – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 140 (43, [m/e 155 – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 75 (58, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si – OH), 73 (26, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (183.3) Ber. C 45.87 H 7.15 N 22.93 Si 15.33  
Gef. C 45.88 H 7.03 N 23.10 Si 15.60

**4-Propionyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (12c):** Ausb. 16.9 g (86%); Schmp. 91.5°C. – IR (KBr): 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 9.56 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.73 (t, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.72 (q, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), –4.28 (s, NH). – MS (20 eV): *m/e* 197 (0.4%, M<sup>+</sup>), 182 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 169 (11, [M – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 168 (7, [M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 154 (22, [m/e 168 – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 75 (51, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si – OH), 73 (60, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (197.3) Ber. C 48.70 H 7.66 N 21.30 Si 14.34  
Gef. C 48.69 H 7.50 N 21.36 Si 14.39

**4-Isobutyryl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (12d):** Ausb. 15.1 g (71%); Schmp. 108°C. – IR (KBr): 1672 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 9.56 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.73 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.05 (m, *J* = 7 Hz, CH), –3.84 (s, NH). – MS (20 eV): *m/e* 211 (3%, M<sup>+</sup>), 196 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 183 (9, [M – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 168 (37, [M – iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 75 (31, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si – OH), 73 (52, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (211.3) Ber. C 51.15 H 8.11 N 19.88 Si 13.29  
Gef. C 51.13 H 7.96 N 19.99 Si 13.42

**4-(2,2-Dimethylpropionyl)-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (12e):** Ausb. 17.9 g (79%); Schmp. 84–84.5°C. – IR (KBr): 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 9.61 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.53 (s, CH<sub>3</sub>), –4.74 (s, NH). – MS (20 eV): *m/e* 225 (7%, M<sup>+</sup>), 210 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 182 (17, [m/e 210 – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 168 (54, [M – tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 75 (31, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si – OH), 73 (68, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>), 57 (62, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (225.4) Ber. C 53.29 H 8.50 N 18.65 Si 12.46  
Gef. C 53.37 H 8.39 N 18.71 Si 12.50

**4-Benzoyl-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (12f):** Ausb. 20.8 g (85%); Schmp. 101.5°C. – IR (KBr): 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 9.57 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.4–2.7 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), –3.58 (s, NH). – MS (20 eV): *m/e* 245 (11%, M<sup>+</sup>), 230 (100, [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 217 (21), 202 (29, [m/e 230 – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 135 (12), 105 (27, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – CO<sup>+</sup>), 75 (31, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si – OH), 73 (15, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si (245.4) Ber. C 58.74 H 6.16 N 17.13 Si 11.45  
Gef. C 58.74 H 6.14 N 17.30 Si 11.55

## Literatur

- <sup>1</sup>) LXX. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXIX. Mitteil.: L. Birkofer und O. Stuhl, J. Organomet. Chem. **164**, C 1 (1979).
- <sup>2</sup>) L. G. Tensmeyer und C. Ainsworth, J. Org. Chem. **31**, 1878 (1966).
- <sup>3</sup>) L. Birkofer und R. Stilke, Chem. Ber. **107**, 3717 (1974).
- <sup>4</sup>) L. Birkofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. **96**, 3280 (1963).
- <sup>5</sup>) U. Türeck und H. Behringer, Chem. Ber. **98**, 3020 (1965).
- <sup>6</sup>) D. R. M. Walton und F. Waugh, J. Organomet. Chem. **37**, 45 (1972).
- <sup>7</sup>) N. V. Komarov, O. G. Yarosh und L. N. Astafeva, Zh. Obshch. Khim. **36**, 907 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 10 607 c (1966)].
- <sup>8</sup>) K. C. Frisch und R. B. Young, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4853 (1952).

[471/78]