

Sydnone, III¹⁾

4-Sydnonylsilane

Heinz Dickopp

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

Eingegangen am 4. September 1979

Die Silylierung von 4-Sydnonyllithium-Verbindungen mit Chlorsilanen führt zu 4-Sydnonylsilanen (**3a–d**, **5d**). **5d** und andere Bis(4-sydnonyl)silane (**5a–c**) können mit Vorteil auch durch „Umsilylierung“ gewonnen werden.

Sydnones, III¹⁾

4-Sydnonylsilanes

Silylation of 4-sydnonyllithium compounds with chlorosilanes leads to 4-sydnonylsilanes (**3a–d**, **5d**). **5d** and other bis(4-sydnonyl)silanes can also be prepared preferably by “trans-silation reaction”.

In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ haben wir erstmalig über in 4-Stellung silylierte Sydnone, damals Sydnonyl-(C)-silane genannt, berichtet. Nun sei näher auf ihre Darstellung sowie ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften eingegangen.

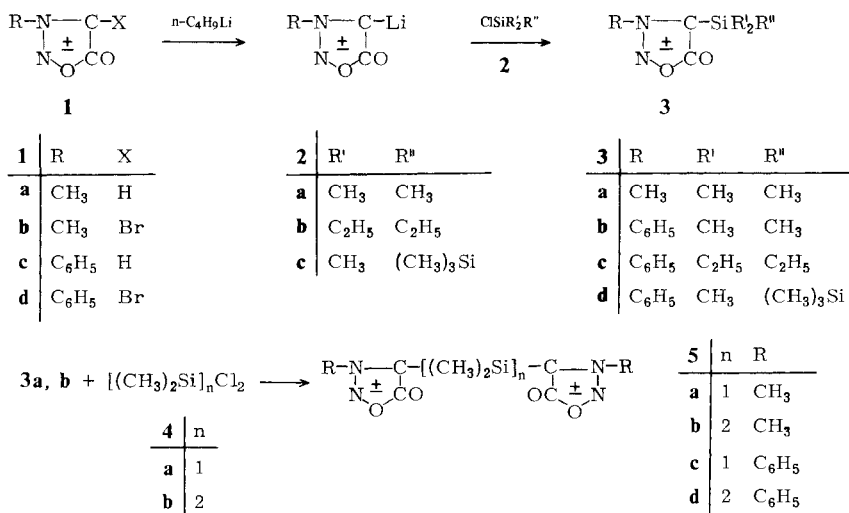
Durch Lithiierung von 4-Brom-3-methyl- (**1b**)¹⁾ und 4-Brom-3-phenylsydnon (**1d**)³⁾ nach Kato und Ohta³⁾ mit n-Butyllithium in Ether und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethyl- (**2a**) und Chlortriethylsilan (**2b**) sowie Chlorpentamethyldisilan (**2c**)⁴⁾ wurden die 4-Sydnonylsilane (4-Silylsydnone) **3a–d** erhalten.

3a und **b** ließen sich auch – allerdings in weniger guten Ausbeuten – über die von Greco und O'Reilly⁵⁾ beschriebene direkte Lithiierung von 3-Methyl- (**1a**)^{6,7)} und 3-Phenylsydnon (**1c**)^{8,9)} mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran gewinnen.

Da **2c** mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**4b**)⁴⁾ verunreinigt war, fiel bei der Darstellung von **3d** gleichzeitig das Bis(4-sydnonyl)disilan **5d** mit an, das jedoch wegen seiner extremen Schwerlöslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln durch Soxhlet-Extraktion mit Pentan leicht von **3d** abtrennbar war.

Die Reindarstellung von **3b**, d. h. vornehmlich seine Befreiung von Verunreinigungen durch **1c** bzw. **1c** und **d**, gelang erst nach Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)acetylen¹⁰⁾. **1c** unterlag dabei der 1,3-dipolaren Cycloaddition^{11,12)} und blieb als 1-Phenyl-3,4-bis(trimethylsilyl)pyrazol¹³⁾ in Lösung. **1d** führte unter diesen Bedingungen zu teerigen, in geringer Konzentration ebenfalls in Lösung verbleibenden Produkten.

Das bei der Darstellung von **3d** als Nebenprodukt aufgetretene Bis(sydnonyl)silan **5d** kann mit Vorteil durch „Umsilylierung“¹⁵⁾ von **3b** mit dem Dichlorsilan **4b**⁴⁾ in Xylol bei 120°C erhalten werden. Auf analoge Weise sind aus **3b** und Dichlordimethylsilan (**4a**) sowie aus **3a** und **4a** bzw. **b** auch die Bis(sydnonyl)silane **5a–c** zugänglich.



Die Konstitution der Sydnylsilane **3a-d** und **5a-d** ist elementaranalytisch und spektroskopisch gesichert. Ein weiterer Konstitutionsbeweis ist im Ergebnis ihrer 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen zu sehen, worüber an anderer Stelle berichtet wird¹⁴⁾. Ihre Reinheit wurde dünnschichtchromatographisch überprüft; R_F -Werte in verschiedenen Lösungsmittelsystemen sind in Tab. 1 angegeben. In reiner Form sind sie farblose, kristalline Verbindungen, die sich allerdings am Licht bräunlich verfärben. Kurzzeitige Einwirkung von kaltem neutralem Wasser oder siedendem absol. Alkohol bewirkt praktisch keine Entsilyleierung, so daß sie aus absol. Methanol oder Ethanol umkristallisiert werden können.

Herrn Professor Dr. L. Birkofer bin ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Ferner danke ich den Herren Dr. R. Stilke und Dr. H. Haddad für die Aufnahme der IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie Herrn Dr. G. Schmidberg für die massenspektrometrischen Untersuchungen. In präparativer Hinsicht fand ich bei Frau I. Idel und Frau S. Schnabel besonders dankenswerte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60 A, innerer Standard Tetramethylsilan. — IR-Spektren: Infrarot-Gitterspektrometer Perkin Elmer F 521. — Massenspektren: Varian MAT CH 5. — Elementaranalysen: Firma A. Bernhardt, 5251 Elbach.

Aufarbeitungs- und Reinigungsoperationen wurden dünnschichtchromatographisch verfolgt: Polygram Sil G — Fertigfolien mit 0,25 mm Kieselgel (Fa. Macherey-Nagel u. Co., Düren). Laufmittel L_I: Benzol/Ethanol (9:1); L_{II}: Chloroform/Ethanol/n-Hexan (1:1:1); L_{III}: Benzol/Methanol (40:1). Die Sichtbarmachung erfolgte durch 10 min UV-Bestrahlung (254 nm) und anschließende 10 min Einwirkung von Ioddämpfen: schwache Gelb- bis kräftige Braunfärbung. Generell ist die Anfärbbarkeit der Methylsydnone geringer als die der entsprechenden Phenylsydnone. Ferner sind die Methylsydnone im UV-Licht kaum zu erkennen, während die Phenylsydnone bereits hier deutlich sichtbar sind. In Tab. 1 sind die R_F -Werte der dargestellten Sydnylsilane sowie der jeweiligen Ausgangssydnone als Mittelwerte aus jeweils sechs Bestimmungen wiedergegeben.

Tab. 1. R_F -Werte der Sydnone **1**, **3** und **5**

Sydnon	L_I	L_{II}	L_{III}
1 a	0.16	0.39	0.07
b	0.33	0.53	0.20
c	0.35	0.62	0.18
d	0.46	0.68	0.36
3 a	0.41	0.73	0.25
b	0.49	0.74	0.39
c	0.56	0.86	0.46
d	0.57	0.86	0.47
5 a - c	0	0	0
5 d	0.55	0.85	0.36

3-Methyl-4-(trimethylsilyl)sydnon (3a): 14.86 g (83.0 mmol) *4-Brom-3-methylsydnon (1b)*¹ in 100 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff bei -50 bis -55°C unter Rühren binnen 2 h tropfenweise mit 26.58 g einer 20proz. *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (83.0 mmol *n*-Butyllithium), die mit 50 ml absol. Ether verdünnt war, versetzt. Nach weiteren 30 min Rühren tropfte man bei der gleichen Temp. so rasch wie möglich die Lösung von 9.50 g (87.4 mmol) Chlortrimethylsilan (**2a**) in 30 ml absol. Ether hinzu, ließ auf Raumtemp. erwärmen und rührte noch 1 h. Einengen der hellbraunen Suspension im Rotationsverdampfer i. Vak. hinterließ einen festen, hellbraunen Rückstand, der zur Entfernung wasserlöslicher Bestandteile zweimal mit je 100 ml eiskaltem Wasser je 5 min gerührt, abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde: 8.66 g hellbraunes Pulver vom Schmp. $111.5-114^\circ\text{C}$. Umkristallisieren aus ca. 30 ml siedendem absol. Methanol (Aktivkohle) ergab nach Kühlung auf -20°C , Abfiltrieren und Waschen mit Eiswasser 7.19 g (50%) **3a**, nach erneuter Kristallisation aus absol. Methanol, 10 min Digerieren mit 25 ml Wasser bei Raumtemp. und Waschen mit Wasser analysenrein; farblose, glimmerartige Blättchen vom Schmp. $116-117^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1710 cm^{-1} (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.40$ [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 4.02 (s, 3H, 3-CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 172$ (11%, M^+), 157 (7, $\text{M} - \text{CH}_3$), 73 [100, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$].

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (172.3) Ber. C 41.83 H 7.02 N 16.26 Gef. C 42.04 H 7.04 N 16.31

3-Phenyl-4-(trimethylsilyl)- (3b) und 3-Phenyl-4-(triethylsilyl)sydnon (3c): 10.00 g (41.5 mmol) *4-Brom-3-phenylsydnon (1d)*³ in 50 ml absol. Ether wurden – wie bei der Darstellung von **3a** beschrieben – binnen 1 h mit 20.40 g 20proz. *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (63.7 mmol *n*-Butyllithium), verdünnt mit 30 ml absol. Ether, lithiert und mit 7.21 g (66.4 mmol) Chlortrimethyl- (**2a**) bzw. 10.00 g (66.4 mmol) Chlortriethylsilan (**2b**), jeweils in 30 ml absol. Ether, silyliert.

Isolierung von 3b: Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf das doppelte Vol. Eis gegossen, der gelbe Niederschlag durch Zugabe von Chloroform in Lösung gebracht, die abgetrennte organische Phase mit wädr. NaHCO_3 -Lösung entsäuert, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Einengen im Rotationsverdampfer i. Vak. erhaltene, bei Raumtemp. kristallisierende Rückstand wurde nach Vermischen mit 20 ml absol. *n*-Hexan abgesaugt und mit 50 ml absol. *n*-Hexan gewaschen. Mehrstündige Soxhlet-Extraktion mit 150 ml absol. Pentan bei 80°C Badtemp. führte zur Ausscheidung von 5.04 g (52%) geringfügig mit **1d** und *3-Phenylsydnon (1c)* verunreinigtem **3b**. (Im Falle klebriger Rohprodukte empfiehlt sich ihre vorherige Vermischung mit gleichen Gewichtsmengen an neutralem Aluminiumoxid und wasserfreiem Natriumsulfat.) Zur weiteren Reinigung wurde **3b** mit der gleichen Ge-

wichtsmenge Bis(trimethylsilyl)acetylen¹⁰ 3 h unter Rühren und Rückfluß bei 160°C Badtemp. erhitzt, das beim Erkalten erhaltene Kristallinat mit 5 ml absol. n-Hexan vermischt, abgesaugt und mit absol. n-Hexan gewaschen: 3.81 g (39%) nahezu reines **3b** in Form silbrig glänzender, hellbrauner Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 111–113°C. Umkristallisieren aus ca. 3.5 ml/g absol. Methanol (Aktivkohle) ergab bei –20°C farblose Nadeln oder Rhomben vom Schmp. 113–114°C.

IR (KBr): 1732 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 [s, 9H, (CH₃)₃Si], 7.3–7.8 (m, 5H, C₆H₅). – MS (70 eV): *m/e* = 234 (3.5%, M⁺), 219 (1.7, M – CH₃), 73 [100, (CH₃)₃Si].

C₁₁H₁₄N₂O₂Si (234.3) Ber. C 56.38 H 6.02 N 11.96 Gef. C 56.17 H 5.88 N 12.34

Isolierung von 3c: Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf das doppelte Vol. Eis gegossen, die ether. Lösung abgetrennt und wie bei der Isolierung von **3b** beschrieben behandelt. Beim Digerieren mit 250 ml absol. n-Pentan blieben geringfügige schmierige, braune Anteile ungelöst, die nach 1stdg. Rühren der Mischung mit Aktivkohle durch Filtrieren entfernt wurden. Abkühlen des gelben Filtrats ergab bei –65 bis –70°C 6.62 g **3c** in Form gelber Nadelchen vom Schmp. 50–51°C. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten, mit Aktivkohle gereinigten und im Rotationsverdampfer i. Vak. eingengten Mutterlauge ließen sich analog mit 80 ml absol. n-Pentan weitere 1.0 g **3c** gewinnen; Gesamtausbe. 7.62 g (66%). Nach erneutem Aufnehmen der Gesamtmenge in 250 ml absol. n-Pentan wurde wiederum wie oben verfahren: 5.14 g (45%) analysenreine, farblose Nadelchen vom Schmp. 50–51°C.

IR (KBr): 1741 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.3–1.1 [m, 15H, (C₂H₅)₃Si], 7.3–7.8 (m, 5H, C₆H₅). – MS (70 eV): *m/e* = 276 (9%, M⁺), 247 (5, M – C₂H₅), 115 [69, (C₂H₅)₃Si], 87 [100, (C₂H₅)₂SiH].

C₁₄H₂₀N₂O₂Si (276.4) Ber. C 60.84 H 7.29 N 10.13 Gef. C 60.69 H 7.19 N 10.16

4-(Pentamethylsilylanyl)-3-phenylsydnon (3d) und 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(3-phenyl-4-sydnonyl)disilan (5d): 20.00 g (83.0 mmol) **1d**³⁾ wurden – wie bei der Darstellung von **3b** beschrieben – lithiiert (Dauer der n-Butyllithium-Zugabe 2 h) und mit 22.30 g (133.8 mmol) Chlorpentamethylsilyl (2e)⁴⁾, das mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethylsilyl (4b)⁴⁾ verunreinigt war, in 30 ml absol. Ether silyliert. Einengen der wie bei der Darstellung von **3b** erhaltenen Ether/Chloroform-Lösung im Rotationsverdampfer i. Vak. hinterließ einen bei Raumtemp. kristallisierenden Rückstand, der bei –50°C mit 150 ml absol. n-Hexan digeriert, abfiltriert und mit 50 ml –50°C kaltem, absol. n-Hexan gewaschen wurde. Etwa 3stdg., aber keineswegs „erschöpfende“, Soxhlet-Extraktion mit 150 ml absol. n-Pentan bei 80°C Badtemp. – unter dünn-schichtchromatographischer Kontrolle von Extrakt und Extraktionsrückstand – ergab nach Abkühlung des Extraktes auf –50°C und Filtrieren 11.72 g (48%) geringfügig mit **1d**, 3-Phenylsydnon (**1c**) sowie Spuren **5d** verunreinigtes **3d** als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 82–84°C. Umkristallisieren aus 30 ml absol. Methanol (Aktivkohle) ergab bei –20°C 7.85 g (32%) **3d** in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 87–88°C, nach erneutem Umlösen, wobei die Kristallisation bei 0°C erfolgte, analysenrein; Schmp. unverändert.

IR (KBr): 1733 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.05 [s, 6H, (CH₃)₂Si], 0.11 [s, 9H, (CH₃)₃Si], 7.3–7.8 (m, 5H, C₆H₅). – MS (70 eV): *m/e* = 292 (0.3%, M⁺), 277 (23, M – CH₃), 73 [100, (CH₃)₃Si].

C₁₃H₂₀N₂O₂Si₂ (292.5) Ber. C 53.38 H 6.89 N 9.58 Gef. C 53.92 H 6.82 N 9.63

Weitere mehrstündige Extraktion des obigen Extraktionsrückstandes – wobei der Extrakt verworfen wurde – hinterließ einen **3d**-freien Extraktionsrückstand, nach Umkristallisieren aus absol. Methanol (Aktivkohle) analysenrein: 1.44 g **5d** in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 213 bis 215°C¹⁶⁾.

Tab. 2. Bis(syndonyl)siliane **5 a – d**

5	Schmp. (°C) (Zers.) % Ausb. a)	Summenformel (Molmasse) Analyse (C, H, N)	MS (70 eV) <i>m/e</i>	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ-Werte	IR (KBr) ν _{C=O} (cm ⁻¹)
a	176–179 51	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₄ Si (256.3) Ber. 37.49 4.72 21.86 Gef. 37.52 4.66 21.76	256 (21%, M ⁺) 241 (0.2%, M – CH ₃) 157 (100%, M – C ₃ H ₃ N ₂ O ₂)	0.86 (s, 6H, SiMe ₂) 4.16 (s, 6H, 3-CH ₃)	1730
b	178–181 35	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ Si ₂ (314.5) Ber. 38.19 5.77 17.82 Gef. 38.14 5.66 17.75	314 (0.01%, M ⁺) 299 (8%, M – CH ₃) 215 (100%, M – C ₃ H ₃ N ₂ O ₂)	0.56 (s, 12H, SiMe ₂) 4.07 (s, 6H, 3-CH ₃)	1723
c^{b)}	192–194 43	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₄ Si (380.4) Ber. 56.83 4.24 14.73 Gef. 56.81 4.21 14.85	380 (6%, M ⁺) 365 (0.1%, M – CH ₃) 219 (100%, M – C ₈ H ₅ N ₂ O ₂)	0.10 (s, 6H, SiMe ₂) 7.4–7.8 (m, 10H, C ₆ H ₅)	1735
d	213–215 31	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄ Si ₂ (438.6) Ber. 54.77 5.06 12.77 Gef. 54.76 5.00 12.89	438 (0.01%, M ⁺) 423 (8%, M – CH ₃) 277 (100%, M – C ₈ H ₅ N ₂ O ₂)	0.09 (s, 12H, SiMe ₂) 7.65 (s, 10H, C ₆ H ₅)	1732

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf die bereits sehr reinen Rohprodukte. – b) Alle Daten beziehen sich auf das nicht umkristallisierte, analysenreine Rohprodukt.

IR (KBr): 1735 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.08$ [s, 12H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 7.62 (s, 10H, C_6H_5). – MS (70 eV): $m/e = 438$ ($<0.01\%$, M^+), 423 (8, $\text{M} - \text{CH}_3$), 277 (100, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_2$ (438.6) Ber. C 54.77 H 5.06 N 12.77 Gef. C 54.81 H 5.01 N 12.70

3b aus 3-Phenylsydnon (**1c**): Zu einer nach Greco und O'Reilly^{5c}) aus 20.00 g (123.3 mmol) **1c** in 300 ml absol. THF und 39.50 g einer 20proz. n-Butyllithium-Lösung (123.3 mmol n-Butyllithium) in Hexan bereiteten 3-Phenylsydnonyllithium-Lösung wurde unter Rühren bei -30°C so rasch wie möglich die Lösung von 14.00 g (129.0 mmol) Chlortrimethylsilan (**2a**) in 25 ml absol. THF getropft. Nach weiteren 2 h Rühren bei -30°C ließ man auf Raumtemp. kommen und rührte noch 1 h. Einengen im Rotationsverdampfer i. Vak. hinterließ ein dunkelbraunes Kristallisat, das zweimal 5 min mit je 200 ml Wasser bei Raumtemp. gerührt, abgesaugt und gewaschen wurde. (Ein evtl. anfallendes Öl wird durch Schütteln mit 200 g Eis zur Kristallisation gebracht.) Mehrstündige Soxhlet-Extraktion des mit der gleichen Gewichtsmenge an wasserfreiem Natriumsulfat vermischten, trockenen Rohproduktes (23.26 g) mit 300 ml absol. Pentan bei 80°C Badtemp. führte zur Ausscheidung von 10.63 g (37%) nur geringfügig mit **1c** verunreinigtem **3b**, nach weiterer – wie oben beschrieben durchgeführter – Reinigung 6.93 g (24%) vom Schmp. $113 - 114^\circ\text{C}$, nach den physikalischen Daten mit aus **1d** dargestelltem **3b** identisch.

3a aus 3-Methylsydnon (**1a**): Wie vorstehend wurden 10.01 g (100.0 mmol) **1a** in 300 ml absol. THF mit 32.03 g 20proz. n-Butyllithium-Lösung (100.0 mmol n-Butyllithium) in Hexan lithiert¹⁷⁾ und mit 11.41 g (105.0 mmol) Chlortrimethylsilan (**2a**) in 25 ml absol. THF zu **3a** silyliert. Die Isolierung von **3a** erfolgte wie bei seiner Darstellung aus **1b**: 1.89 g (11%) vom Schmp. $116 - 117^\circ\text{C}$, nach den physikalischen Daten mit aus **1b** dargestelltem **3a** identisch.

Dimethylbis(3-methyl-4-sydnonyl)- (**5a**) und Dimethylbis(3-phenyl-4-sydnonyl)silan (**5c**) sowie 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(3-methyl-4-sydnonyl)- (**5b**) und 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-bis(3-phenyl-4-sydnonyl)disilan (**5d**): Jeweils 25.0 mmol **3a** bzw. 20.0 mmol **3b** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit jeweils 12.5 bzw. 10.0 mmol Dichlordimethylsilan (**4a**) oder 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**4b**)⁴⁾ in 5 ml absol. Xylol unter magnetischem Rühren solange auf 120°C Badtemp. erhitzt, bis die Kristallisatbildung beendet war (**3a** ca. 10 h, **3b** ca. 15 h)¹⁸⁾; die Ausgangsmischungen bildeten im Falle von **3a** bei 100°C , im Falle von **3b** bereits bei 80°C Badtemp. klare Lösungen. Die erkalteten und zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht bei Raumtemp. belassenen Mischungen wurden nach Wiedererwärmen auf 100°C Badtemp. durch eine Glasfritte filtriert und die Kristallisate zunächst mit 10 ml 100°C heißem absol. Xylol, dann gründlich mit absol. n-Hexan gewaschen¹⁹⁾. Die so erhaltenen Rohprodukte sind laut Schmp.-Bestimmung, dünnschichtchromatographischer, massenspektrometrischer und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchung bereits sehr rein; Analysenreinheit wurde – ausgenommen bei **5c** – durch Umlösen aus absol. Methanol erzielt. Weitere Angaben entnehme man Tab. 2. **5d** stimmt in seinen physikalischen Daten mit dem oben erhaltenen überein.

Literatur

- 1) H. Mittel.: *H. Dickopp*, Chem. Ber. **107**, 3036 (1974).
- 2) *H. Dickopp*, Tetrahedron Lett. **1971**, 4403.
- 3) *H. Kato* und *M. Ohta*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **32**, 282 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 4549e (1960)].
- 4) *H. Sakurai*, *K. Tominaga*, *T. Watanabe* und *M. Kumada*, Tetrahedron Lett. **1966**, 5493.
- 5) ^{5a)} *C. V. Greco* und *B. P. O'Reilly*, J. Heterocycl. Chem. **7**, 1433 (1970). – ^{5b)} Ebenda **9**, 123 (1972). – ^{5c)} Ebenda **9**, 207 (1972).
- 6) *P. Brookes* und *J. Walker*, J. Chem. Soc. **1957**, 4409.
- 7) *D. L. Hammick* und *D. J. Voaden*, J. Chem. Soc. **1961**, 3303.
- 8) *J. C. Earl* und *A. W. Mackney*, J. Chem. Soc. **1935**, 899.

- ⁹⁾ C. J. Thoman und D. J. Voaden, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 5, 962 (1973).
- ¹⁰⁾ A. D. Petrov und L. L. Shchukovskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **86**, 551 (1952) [*Chem. Abstr.* **47**, 12225 (1953)]; K. C. Frisch und R. B. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4853 (1952); D. R. M. Walton und F. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **37**, 45 (1972).
- ¹¹⁾ R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, *Chem. Ber.* **101**, 536 (1968).
- ¹²⁾ R. Huisgen und H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **101**, 1059 (1968).
- ¹³⁾ Hierüber und über die Darstellung weiterer, noch unbekannter silylierter Pyrazole wird an anderer Stelle berichtet¹⁴⁾.
- ¹⁴⁾ H. Dickopp, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- ¹⁵⁾ Vgl. hierzu u. a. P. Jutzi und H. J. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **40**, C 61 (1972); P. Jutzi und H. J. Hoffmann, *Chem. Ber.* **106**, 594 (1973); P. Jutzi und W. Sakriß, ebenda **106**, 2815 (1973).
- ¹⁶⁾ Der in Lit.²⁾ angegebene Schmp. 216 – 218 °C ließ sich nicht reproduzieren.
- ¹⁷⁾ Vgl. Lit.^{5b)}.
- ¹⁸⁾ Bleibt die Kristallisationsbildung, nachdem etwa die Hälfte der Reaktionszeit vergangen ist, noch aus, dann läßt man die Reaktionsmischung zur Kristallisation erkalten; beim Wiedererwärmen auf 120 °C Badtemp. bleiben dann **5a** – **d** weitgehend ungelöst.
- ¹⁹⁾ Dieses Vorgehen erlaubt unmittelbar die Entfernung von evtl. entsilylierten Ausgangssyndonen sowie aller Mono(syndonyl)silane (der nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen und der Zwischenprodukte).

[304/79]