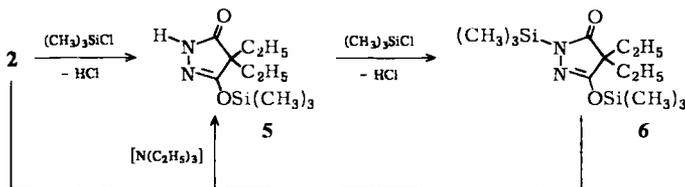
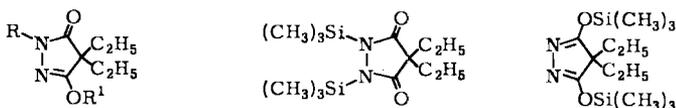


Die Umsetzung von **2** mit je einem Äquivalent Chlortrimethylsilan und Triethylamin führte zur Monosilyl-Verbindung **5**, die nach Entfernen des gebildeten Triethylamin-hydrochlorids und des Lösungsmittels in kristalliner Form anfiel und durch Sublimation in reiner Form erhalten wurde. Bei der Verwendung von jeweils zwei Äquivalenten Chlorsilan und Triethylamin erfolgte Disilylierung zu **6**.



Die Monosilyl-Verbindung **5** entstand auch bei der Triethylamin-katalysierten Reaktion von **2** mit **6**. Analoge Silyl-Übertragungsreaktionen zwischen Silylamiden und Amiden wurden insbesondere von *Klebe*⁹⁾ untersucht. Durch Umsetzung der *N*- und *O*-Methyl-Verbindungen **3** und **4** mit Chlortrimethylsilan erhielten wir das *O*-Trimethylsilyl-Derivat **7** bzw. das *N*-Trimethylsilyl-Derivat **8**.



7: R = CH₃, R¹ = Si(CH₃)₃

8: R = Si(CH₃)₃, R¹ = CH₃

9

10

Mit Hilfe der ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie (Tab. 1) kann zweifelsfrei bewiesen werden, daß alle Silyl-Verbindungen in der Lactam-Lactim-Struktur vorliegen. Im Fall der Disilyl-Verbindung **6** lassen sich die alternativen symmetrischen Strukturen **9** und **10** aufgrund des Auftretens von zwei Trimethylsilyl-Signalen ausschließen. Die Verschiebungsdifferenz ist im ²⁹Si-NMR-Spektrum (Tab. 1c) am größten. Da sowohl *N*-Trimethylsilylamide¹⁰⁾ als auch *N*-trimethylsilylierte Fünfring-Lactame und -Imide⁵⁾ ²⁹Si-Verschiebungen bei δ ca. 10 zeigen, während die Trimethylsilyloxy-Gruppe in Silylimidaten^{6,10,11)} und in 2-Siloxypyridinen⁶⁾ bei δ ca. 20 absorbiert, sind die beobachteten Resonanzen bei $\delta = 12.0$ und 25.5 den *N*- bzw. *O*-Trimethylsilyl-Gruppen der Lactam-Lactim-Struktur **6** zuzuordnen. Durch Vergleich dieser ²⁹Si-Verschiebungen mit denen der Monosilyl-Derivate (Tab. 1c) läßt sich für die Verbindungen **5** und **7** das Vorliegen einer *O*-Silyl-Gruppe, für Verbindung **8** dagegen das einer *N*-Silyl-Gruppe ableiten. Die gemeinsame Lactam-Lactim-Struktur spiegelt sich in den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1a) in der Anisochronie der Methylenprotonen wider. Dieser Effekt wurde auch bei den *O*-Methyl-Derivaten von **2** beobachtet¹⁾. Die ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 1b) zeigen, daß die Lactam-Kohlenstoffatome C-5 generell bei höheren Frequenzen absorbieren als die Lactim-Kohlenstoffatome C-3. Die Zuordnung dieser Signale wurde durch Analyse der ³J_{CH}-Kopplungen in den ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren der Methyl-Derivate **7** und **8** ermöglicht. Bemerkenswert ist der Befund, daß der Ersatz von OCH₃ durch OSi(CH₃)₃ eine Verschiebung um -2 ppm bewirkt, während der Wechsel von NCH₃ zu NSi(CH₃)₃ eine Verschiebung um $+8$ ppm hervorruft. Wie der Vergleich von **5** mit **6** und **7** offenbart, resultiert der letztere Effekt aus einer unterschiedlichen Verschiebung der Lactam-Resonanz durch Methyl- und Trimethylsilyl-Substitution. So führt die Silylierung der Lactamfunktion in **5** zu einer Hochfrequenzverschiebung um 4.4 ppm, die Methylierung dagegen zu einer Tieffrequenzverschiebung um 3.6 ppm.

Tab. 1. NMR-Daten der Trimethylsilylierungsprodukte des Diethylmalonohydrazids und seiner Monomethyl-Derivate in CDCl_3 a) ^1H -Verschiebungen, δ -Werte, TMS als interner Standard, 100 MHz

	NH	OCH ₃	NCH ₃	CH ₂ CH ₃ ^{a)}	CH ₂ CH ₃	Si(CH ₃) ₃
5	8.9 (br.)	—	—	1.73 (A), 1.64 (B)	0.79 (t)	0.35 (s)
6	—	—	—	1.64 (A), 1.56 (B)	0.73 (t)	0.34 (s), 0.32 (s)
7	—	—	3.20 (s)	1.69 (A), 1.59 (B)	0.73 (t)	0.35 (s)
8	—	3.86 (s)	—	1.67 (A), 1.59 (B)	0.73 (t)	0.37 (s)

a) AB-Teil eines ABX₃-Spinsystems; $J_{\text{AX}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{BX}} = 7.1$ Hz, J_{AB} ca. 13.5 Hz.b) ^{13}C -Verschiebungen, δ -Werte, TMS als interner Standard, 25.2 MHz

	C-5	C-3	C-4	XCH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	XSi(CH ₃) ₃
5	177.0 (s)	165.1 (s)	55.1 (s)	—	26.9 (t)	8.7 (q)	-0.2 (q) ^{a)}
6	181.4 (s)	164.7 (s)	55.9 (s)	—	27.2 (t)	8.7 (q)	-0.2 (q) ^{a)} , -1.0 (q) ^{b)}
7	173.4 (s)	164.4 (s)	55.7 (s)	30.5 (q) ^{b)}	27.0 (t)	8.7 (q)	-0.2 (q) ^{a)}
8	181.5 (s)	166.9 (s)	55.9 (s)	54.5 (q) ^{a)}	27.6 (t)	8.8 (q)	-1.0 (q) ^{b)}

a) X = O. — b) X = N.

c) ^{29}Si -Verschiebungen, δ -Werte, TMS als interner Standard, 19.9 MHz

	5	6	7	8
OSi(CH ₃) ₃	26.5	25.5	26.5	—
NSi(CH ₃) ₃	—	12.0	—	12.5

Der Befund, daß die Silyl-Derivate 5–7 unabhängig von der Größe des *N*-Substituenten ausschließlich in der Lactam-Lactim-Struktur und nicht in der in den Grundkörpern 2 und 3 aufgefundenen^{1,8)} Dilactam-Struktur vorliegen, zeigt, daß die strukturelle Präferenz auf die günstigere Elektronenstruktur der silylierten Lactam-Lactim-Form und nicht auf sterische Wechselwirkungen in der Dilactam-Form zurückzuführen ist. Die für die Disilyl-Verbindung 6 in Analogie zu silylierten Amiden¹²⁾ und zum silylierten Homohydrocarbostyryl⁹⁾ erwartete dynamische silatropie Tautomerie über 9 oder 10 als Zwischenstufe ließ sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Aus der Abwesenheit einer Linienverbreiterung der Si(CH₃)₃-Protonensignale bei +180 °C geht hervor, daß ein solches entartetes Tautomeriegleichgewicht eine größere freie Aktivierungsenergie als 26 kcal/mol (110 kJ/mol) besitzen muß.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* finanziell unterstützt. Herrn Prof. Dr. L. Birkofer danke ich für sein Interesse und Fräulein R. Fey für ihre Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit einem Varian XL-100-Spektrometer aufgenommen. Im Fall der ^{29}Si -NMR-Spektren wurde die Gyrocode-Observable-Technik verwendet.

4,4-Diethyl-3-trimethylsiloxy-2-pyrazolin-5-on (5): 2.0 g (12.8 mmol) Diethylmalonohydrazid (2) wurden in 25 ml absol. Benzol suspendiert und mit 2.0 ml (14.5 mmol) absol. Triethylamin versetzt. In der Siedehitze wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 1.62 ml (12.8 mmol) Chlortrimethylsilan zugetropft und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das ausgeschiedene Triethylaminhydrochlorid wurde nach dem Erkalten mit einer Glasfilter-Drucknutsche unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrte der Rückstand zu einer kristallinen Masse. Durch Sublimation des Rohproduktes bei 107–110 °C/0.5 Torr wurden 1.83 g (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 114–116 °C erhalten.

$C_{10}H_{20}N_2O_2Si$ (228.4) Ber. C 52.59 H 8.83 N 12.27 Gef. C 52.66 H 8.93 N 12.21

4,4-Diethyl-3-trimethylsiloxy-1-trimethylsilyl-2-pyrazolin-5-on (6): 2.0 g (12.8 mmol) 2 und 4.0 ml (29 mmol) Triethylamin in 50 ml absol. Benzol wurden mit 3.42 ml (27.0 mmol) Chlortrimethylsilan wie für 5 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Öl wurde im Kugelrohr bei 80–85 °C/0.03 Torr destilliert. Das farblose Destillat verfestigte sich beim Stehenlassen: 3.03 g (79%), Schmp. 34–36 °C.

$C_{13}H_{28}N_2O_2Si_2$ (300.6) Ber. C 51.95 H 9.39 N 9.32 Gef. C 52.37 H 9.43 N 9.84

Reaktion von 6 mit 2 zu 5: Zu einer Suspension von 500 mg (3.2 mmol) 2 in 10 ml absol. Benzol wurden 960 mg (3.2 mmol) 6 und 0.44 ml (3.2 mmol) Triethylamin gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Die Sublimation des Rückstandes bei 105 °C/0.01 Torr lieferte 1.27 g (87%) 5 vom Schmp. 112–114 °C.

4,4-Diethyl-1-methyl-3-trimethylsiloxy-2-pyrazolin-5-on (7): 2.0 g (11.8 mmol) 3 und 1.85 ml (13.3 mmol) Triethylamin in 50 ml absol. Benzol wurden mit 1.57 ml (12.3 mmol) Chlortrimethylsilan wie für 5 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels i. Hochvak. wurde der Rückstand fest. Die Sublimation bei 90–100 °C/0.02 Torr führte zu 1.95 g (68%) farblosen Kristallen vom Schmp. 71–73 °C.

$C_{11}H_{22}N_2O_2Si$ (242.4) Ber. C 54.49 H 9.17 N 11.56 Gef. C 55.00 H 9.13 N 11.68

4,4-Diethyl-3-methoxy-1-trimethylsilyl-2-pyrazolin-5-on (8): 2.0 g (11.8 mmol) 4 und 1.85 ml (13.3 mmol) Triethylamin in 50 ml absol. Benzol wurden mit 1.57 ml (12.3 mmol) Chlortrimethylsilan wie für 5 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Öl wurde im Kugelrohr bei 55 °C/0.05 Torr destilliert: 2.1 g (74%) farblose Flüssigkeit.

$C_{11}H_{22}N_2O_2Si$ (242.4) Ber. C 54.49 H 9.17 N 11.56 Gef. C 54.61 H 9.10 N 12.04

Literatur

- 1) I. Mittel.: A. Steigel und R. Fey, Chem. Ber. **113**, 3910 (1980), vorstehend.
- 2) L. Birkofer und A. Ritter, Angew. Chem. **77**, 414 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 417 (1965).
- 3) M. J. Buchanan, R. H. Cragg und A. Steltner, J. Organomet. Chem. **120**, 189 (1976).
- 4) S. A. Matlin, P. G. Sammes und R. M. Upton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1979**, 2478.
- 5) B. Heinz, H. C. Marsmann und U. Niemann, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 163 (1977).
- 6) A. R. Bassindale und T. B. Posner, J. Organomet. Chem. **175**, 273 (1979).
- 7) W. Gießler, Dissertation, Univ. Köln 1963.
- 8) O. Dideberg, L. Dupont und J. Toussaint, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 2444 (1974).
- 9) J. F. Klebe, Acc. Chem. Res. **3**, 299 (1970).
- 10) H. Jancke, G. Engelhardt, S. Wagner, W. Dirnens, G. Herzog, E. Thieme und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **134**, 21 (1977).
- 11) A. Blaschette, D. Rinne und H. C. Marsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 55 (1976).
- 12) C. L. Hausman und C. H. Yoder, J. Organomet. Chem. **161**, 313 (1978), und dort zitierte Literatur.