

Silyl-Derivate von Pyridazin^{1,2)}

Leonhard Birkofer* und Edward Hänsel

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

Eingegangen am 9. Februar 1981

Die Umsetzung von 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester (**1**) mit den Silylalkinen **2a–f** führt über die nicht isolierbaren Diels-Alder-Addukte zu den 4-Alkyl-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylestern **3a–f**. Im Fall des 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiins (**2g**) reagiert nur eine Dreifachbindung mit **1** unter Bildung von 4-(Trimethylsilyl)-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (**3g**). 1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-2-propin-1-on (**2h**) liefert mit **1** das 4-Benzoyl-5-(trimethylsilyl)pyridazin-Derivat **3h**. 4-(Trimethylsilyl)-3-buten-2-on und 1-(Trimethylsilyl)-1-pentin-3-on reagieren mit **1** in den Ketoformen **4a** und **b** als auch in ihren Enolformen **6a** und **b**, wobei die 4-acylierten Pyridazine **5a** und **b** als auch die 4-(trimethylsilyl)ethinylierten Derivate **8a** und **b** entstehen. 1-[(Trimethylsilyl)ethinyl]-1-cyclohexen (**11**) bildet mit **1** fast ausschließlich 4-(1-Cyclohexen-1-yl)-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (**12**).

Silyl Derivatives of Pyridazine^{1,2)}

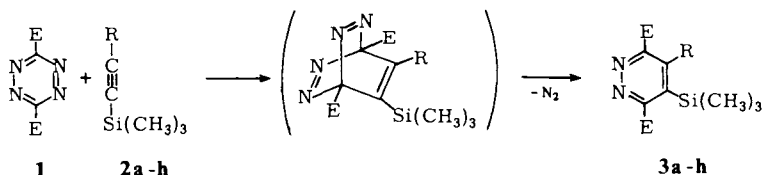
The reaction of dimethyl 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dicarboxylate (**1**) with the silylalkynes **2a–f** leads via the non-isolable Diels-Alder adducts to the dimethyl 4-alkyl-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazinedicarboxylates **3a–f**. In the case of 1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiyne (**2g**) only one triple bond reacts with **1** leading to dimethyl 4-(trimethylsilyl)-5-[(trimethylsilyl)ethynyl]-3,6-pyridazinedicarboxylate (**3g**). 1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-2-propyn-1-one (**2h**) affords with **1** the 4-benzoyl-5-(trimethylsilyl)pyridazine derivative **3h**. The keto forms of 4-(trimethylsilyl)-3-butyne-2-one (**4a**) and of 1-(trimethylsilyl)-1-pentyn-3-one (**4b**) react with **1** to form the 4-acylated pyridazine derivatives **5a** and **b**; the enol forms **6a** and **b** give the 4-(trimethylsilyl)ethynylated derivatives **8a** and **b**. The reaction of **1** with 1-[(trimethylsilyl)ethynyl]-1-cyclohexene (**11**) yields almost exclusively dimethyl 4-(1-cyclohexen-1-yl)-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazinedicarboxylate (**12**).

In einer früheren Mitteilung³⁾ berichteten wir über die Cycloaddition von 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester (**1**) mit Mono- und Bis(trimethylsilyl)acetylen, wobei silylierte 3,6-Pyridazindicarbonsäure-dimethylester entstanden. Da **1** ein elektronenarmes Dien ist, handelt es sich hier um eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf.

Reaktionen mit Silylalkinen

In Fortführung dieser Untersuchungen setzten wir die 1-(Trimethylsilyl)-1-alkine **2a–f** mit **1** um und erhielten über die nicht isolierbaren Diels-Alder-Addukte die 4-Alkyl-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (**3a–f**). Bei der Reaktion von **1** mit 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**2g**) wird nur eine Dreifachbindung zur Cycloaddition herangezogen unter Bildung von 4-(Trimethylsilyl)-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (**3g**). Hierbei ist zu erwähnen,

daß die Reaktion von **1** mit **2g** wesentlich langsamer und mit wesentlich schlechteren Ausbeuten verlief als mit Silylmonoalkinen. Die verringerte dienophile Aktivität von **2g** steht im Einklang mit der bekannten Tatsache, daß konjugierte Diene elektrophilen Reagentien gegenüber weniger reaktiv sind als die entsprechenden Monoalkine⁴⁾.

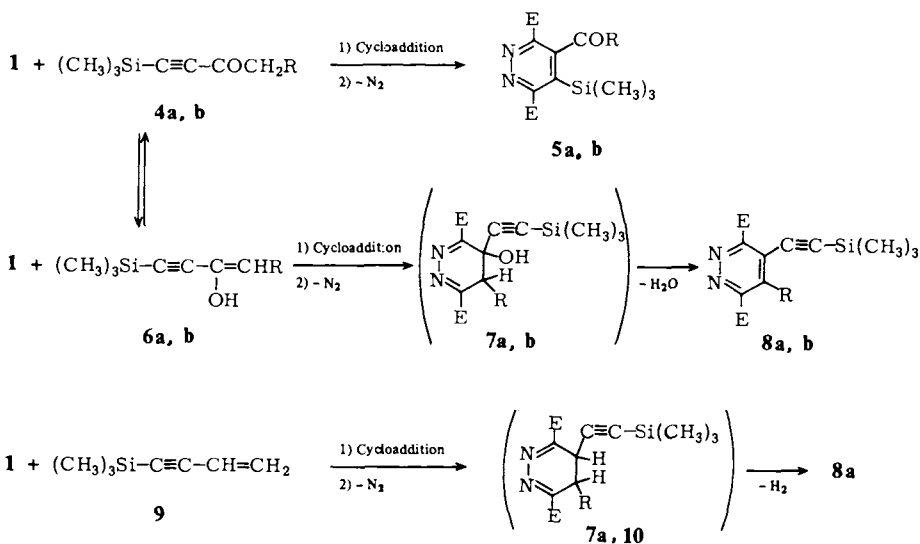


E = CO₂CH₃

2,3	a	b	c	d	e	f	g	h
R	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₆ H ₁₃	C≡C-Si(CH ₃) ₃	COC ₆ H ₅

Reaktionen mit Silylalkinonen

In weiteren Versuchen studierten wir die Umsetzungen von **1** mit den von uns beschriebenen Silylalkinonen⁵⁾. So führt die Addition von 1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-2-propin-1-on (**2h**) zu 4-Benzoyl-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (**3h**). Im Gegensatz hierzu verlaufen die Reaktionen von **1** mit 4-(Trimethylsilyl)-3-butin-2-on und 1-(Trimethylsilyl)-1-pentin-3-on nicht einheitlich. Bei beiden Silylalkinonen liegt offenbar ein Gleichgewicht zwischen den Ketoformen **4a** und **b** und den Enolformen **6a** und **b** vor. So entstehen aus dem Silylbutinon in etwa gleicher Menge



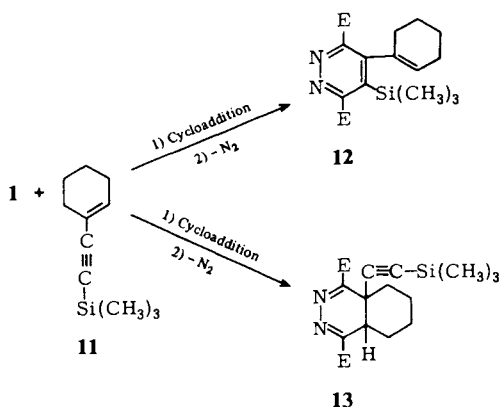
4,6,7,8	a	b	5	a	b
R	H	CH ₃	R	CH ₃	C ₂ H ₅

nebeneinander 4-Acetyl-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonyl-dimethylester (**5a**) und 4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]-3,6-pyridazindicarbonyl-dimethylester (**8a**). Während sich **5a** aus der Ketoform **4a** bildet, ist das Auftreten von **8a** auf die Anwesenheit des Enols **6a** zurückzuführen. Das Silylpentanon reagiert offenbar fast ausschließlich in der Enolform **6b**, da nur 4-Methyl-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-3,6-pyridazindicarbonyl-dimethylester (**8b**) zu isolieren war; 4-Propionyl-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonyl-dimethylester (**5b**) war lediglich im Massenspektrum (GC-MS-Kopplung) nachzuweisen.

Bei den Enolen **6a** und **b**, die eine Doppel- und eine Dreifach-Bindung als dienophile Zentren aufweisen, tritt augenscheinlich bevorzugt die Doppelbindung mit **1** in Reaktion. Dieser Befund deckt sich mit der Erkenntnis⁶⁻⁸), daß bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf die Doppelbindung erheblich leichter reagiert als die Dreifachbindung. Die aus **6a** und **b** mit **1** primär entstehenden Addukte gehen unter Stickstoffeliminierung in die 4,5-Dihydro-4-hydroxypyridazin-Derivate **7a** und **b** über, die durch Wasserabspaltung **8a** und **b** bilden.

8a konnte auch aus **1** mit 4-(Trimethylsilyl)-1-buten-3-in (**9**) erhalten werden, wobei auch hier die Addition an die Doppelbindung erfolgt. Das intermediär gebildete **10** wird beim Aufarbeiten zu **8a** dehydriert.

Als weitere Verbindung mit zwei dienophilen Zentren wurde 1-[(Trimethylsilyl)ethinyl]-1-cyclohexen (**11**) mit **1** umgesetzt. Es konnte nur 4-(1-Cyclohexen-1-yl)-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonyl-dimethylester (**12**) isoliert werden; der isomere 4a,5,6,7,8,8a-Hexahydro-4a-[(trimethylsilyl)ethinyl]-3,6-phthalazindicarbonyl-dimethylester (**13**) war nur im Massenspektrum (GC-MS-Kopplung) nachzuweisen.



Das im ¹H-NMR-Spektrum auftretende Signal bei $\delta = 5.73$ eines olefinischen Protons und die $\text{C}=\text{C}$ -Signale im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 131.3$ und 134.8 sprechen für die Konstitution **12**. Die für eine Dreifachbindung (bei Vorliegen von **13**) charakteristischen Absorptionen im Bereich von $\delta = 95$ und 65 fehlten im ¹³C-Spektrum ebenso wie die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption bei 2150 cm^{-1} im IR-Spektrum, was ebenfalls auf die Konstitution **12** schließen läßt. Die bevorzugte Bildung von **12** spricht für eine ungewöhnlich geringe Dienophilie der Doppelbindung bei **11**.

Die Massenspektren wurden liebenswürdigerweise von den Herren Dr. G. Schmidtberg und Dr. N. Lichtenstein und die NMR-Spektren von Herrn Dr. A. Steigel aufgenommen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer, Typ F 521 der Firma Perkin-Elmer. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer XL 100 der Firma Varian. Innerer Standard: Tetramethylsilan. – Massenspektren: Varian MAT, Bremen, Modell CH5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard Gaschromatographen, Modell 5750. Zur Trennung dienten 2.50 m lange Stahlsäulen von 2 mm innerem Durchmesser, gepackt mit Silicongummi (SE 30, SE 52) jeweils auf Chromosorb W(AW DMCS), 80–100 mesh. – HPLC-Trennung mit dem Apparat Preb-C 500 der Firma Waters Association, Königstein/Taunus, mit 500 g Kieselgel-Kartusche.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pyridazine 3a–f: Zu einer Lösung von 20.0 mmol des jeweiligen 1-(Trimethylsilyl)-1-alkins **2a–f** in 50 ml 1,2-Dibromethan werden bei 100°C unter Rühren im Verlaufe von 6 h 3.96 g (20.0 mmol) ^{19}F tropfenweise gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend noch 24 h bei 75–80°C weitergerührt. Nach Filtration der heißen Reaktionslösung über Glaswolle wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende Öl mit etwas Aktivkohle in Hexan/Ether (5:1) aufgekocht. Nach Filtration wird das Lösungsmittel bei 0.1 Torr und 50–60°C (Badtemp.) abgezogen, wobei die entsprechenden Pyridazine **3a–f** analysenrein als farblose, hochviskose Öle zurückbleiben. Beim Versuch, sie zu destillieren, tritt Zersetzung ein. Näheres s. Tab. 1 und 2.

4-(Trimethylsilyl)-5-[(trimethylsilyl)ethinyl]-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (3g): Zu einer auf 130–135°C erhitzten Lösung von 10.0 g (50 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin¹²⁾ (**2g**) in 75 ml 1,2-Dibromethan gibt man unter Argon und Rühren innerhalb 4 h 1.98 g (10.0 mmol) 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester (**1**). Nach weiteren 4 h Rühren bei etwa 100°C wird das Reaktionsgemisch über Glaswolle filtriert und das Filtrat mit Aktivkohle behandelt. Den nach Abziehen des Lösungsmittels bei 12 Torr/60°C (Badtemp.) zurückbleibenden zähen Rückstand kocht man mit einer Mischung von 30 ml Ether und 60 ml Pentan auf und chromatographiert den erhaltenen Extrakt nach Einengen auf etwa 15 ml an Kieselgel (E. Merck, 60–200 mesh). Als Laufmittel dient Ether/Pentan (1:4). Man erhält 65 mg (2%) **3g** in Form rechteckiger, farbloser Kristalle vom Schmp. 72°C. – IR (KBr): 2160 (C≡C), 1240 cm^{-1} (Si(CH₃)₃). – ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 4.12 (s, CO₂CH₃), 0.48 (s, Si(CH₃)₃), 0.33 (s, Si(CH₃)₃).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ (364.6) Ber. C 52.58 H 6.63 N 7.65 Gef. C 51.99 H 6.59 N 7.59

4-Benzoyl-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (3h): Eine Lösung von 1.98 g (10.0 mmol) **1** und 2.03 g (10.0 mmol) 1-Phenyl-3-(trimethylsilyl)-2-propin-1-on (**2h**) in 50 ml 1,2-Dibromethan wird etwa 3 d bei 90°C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 12 Torr im Rotationsverdampfer eingengt und der halb feste Rückstand mit 150 ml absol. Hexan aufgekocht. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Abkühlen leuchtend gelbe Kristalle aus. Ausb. 2.91 g (78%) **3h**, Schmp. 108°C (aus Hexan). – IR (KBr): 1750, 1723, 1664 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 7.65 (s, C₆H₅), 4.12 (s, CO₂CH₃), 3.77 (s, CO₂CH₃), 0.23 (s, Si(CH₃)₃). – MS (70 eV): *m/e* = 372 (0.5%, M⁺), 357 (100%), 341 (7.8%), 211 (18.2%), 105 (41.2%), 73 (28.8%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ (372.5) Ber. C 57.95 H 5.42 N 7.52 Gef. C 57.42 H 5.27 N 7.56

4-Acetyl-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (5a) und 4-[(Trimethylsilyl)ethinyl]-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (8a): Eine Lösung von 2.85 g (20.0 mmol) 4-(Trimethylsilyl)-3-butin-2-on in 50 ml absol. Toluol/1,2-Dibromethan (1:1) wird auf 85°C er-

Tab. 1. Dargestellte 4-R-5-(Trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester **3a-f**

Nr.	Silylalkine	δ	Silylpyridazin		r_D^{20}	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
			R	Ausb. (%)			C	H	N
2a¹⁰⁾	2.24	Methyl 3a	3.20 (68.9)	1.5152	$C_{12}H_{18}N_2O_4Si$ (282.4)	Ber. 51.05 Gef. 50.89	6.41 6.31	9.94 9.99	
2b¹⁰⁾	2.55	Ethyl 3b	2.11 (35.6)	1.5081	$C_{13}H_{20}N_2O_4Si$ (296.4)	Ber. 52.66 Gef. 52.47	6.80 6.70	9.44 9.37	
2c¹¹⁾	2.80	Propyl 3c	2.45 (39.5)	1.5061	$C_{14}H_{22}N_2O_4Si$ (310.4)	Ber. 54.16 Gef. 54.24	7.12 7.06	8.99 8.90	
2d¹¹⁾	3.12	Butyl 3d	2.20 (33.9)	1.5045	$C_{15}H_{24}N_2O_4Si$ (324.4)	Ber. 55.60 Gef. 55.45	7.45 7.30	8.65 9.14	
2e¹¹⁾	3.84	Pentyl 3e	2.12 (31.2)	1.5029	$C_{16}H_{26}N_2O_4Si$ (338.5)	Ber. 56.75 Gef. 56.04	7.73 7.55	8.27 8.32	
2f¹¹⁾	3.64	Hexyl 3f	1.76 (25.0)	1.5003	$C_{17}H_{28}N_2O_4Si$ (352.5)	Ber. 58.05 Gef. 58.15	8.09 8.17	7.81 7.51	

Tab. 2. ¹H-NMR- und Massenspektren der Silylpyridazine **3a-f**

Nr.	¹ H-NMR-Spektren in CDCl ₃ , δ [ppm]	MS (70 eV) <i>m/e</i>
3b	4.07 (s, CO ₂ CH ₃), 4.04 (s, CO ₂ CH ₃), 3.10 (q, CH ₂), 1.22 (t, CH ₃), 0.43 (s, Si(CH ₃) ₃)	296 (4.0%, M ⁺), 281 (100%), 267 (22.1%), 73 (96%)
3c	4.06 (s, CO ₂ CH ₃), 4.03 (s, CO ₂ CH ₃), 2.94 (q, CH ₂), 1.70–1.40 (m, breit, alkyl), 1.07 (t, CH ₃), 0.47 (s, Si(CH ₃) ₃)	310 (3.6%, M ⁺), 295 (100%), 263 (26%), 119 (22.5%), 73 (100%), 59 (79.2%)
3d	4.05 (s, CO ₂ CH ₃), 4.02 (s, CO ₂ CH ₃), 3.12 (q, CH ₂), 1.70–1.35 (m, alkyl), 1.20 (t, CH ₃), 0.43 (s, Si(CH ₃) ₃)	324 (<1%, M ⁺), 309 (100%), 282 (12%), 267 (11%), 89 (29.1%), 73 (80.6%)
3e	4.04 (s, CO ₂ CH ₃), 4.02 (s, CO ₂ CH ₃), 2.95 (q, CH ₂), 1.70–1.25 (m, breit, alkyl), 0.92 (t, CH ₃), 0.42 (s, Si(CH ₃) ₃)	338 (<1%, M ⁺), 323 (57.5%), 282 (7.5%), 267 (7.8%), 89 (32.5%), 73 (100%)
3f	4.02 (s, CO ₂ CH ₃), 4.00 (s, CO ₂ CH ₃), 2.98 (q, CH ₂), 1.75–1.35 (m, breit, alkyl), 0.94 (t, CH ₃), 0.44 (s, Si(CH ₃) ₃)	352 (<1%, M ⁺), 337 (61.0%), 282 (7.5%), 89 (30.5%), 73 (100%)

hitzt und unter Rühren 3.96 g (20.0 mmol) **1** hinzugefügt. Nach 24 h werden die sich bildenden teerigen Rückstände heiß durch Glaswolle filtriert und die Lösungsmittel bei 12 Torr und 60 °C (Badtemp.) abgezogen. Das zurückbleibende Öl kocht man mit einer Mischung von 100 ml Ether und 200 ml Pentan auf, gießt ab und engt die Lösung ein. Nun wird in Pentan/Ether (3:1) aufgenommen und über Kieselgel chromatographisch getrennt (Säulenlänge 100 cm, Durchmesser 4 cm, Kieselgel E. Merck, 60–200 mesh). **5a** und **8a** lassen sich auf diese Weise bequem trennen, wobei zunächst **5a** und anschließend **8a** von der Säule eluiert werden. Nach Abdampfen des Eluents erhält man reines **5a** und **8a**.

5a: Ausb. 1.84 g (33%), Schmp. 128 °C. – IR (KBr): 1721, 1702 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 4.13$ (s, CO_2CH_3), 2.66 (s, COCH_3), 0.43 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70 eV): $m/e = 310$ (2.9%, M^+), 295 (100%), 263 (34%), 89 (51.4%), 73 (99%), 59 (74.7%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}$ (310.4) Ber. C 50.30 H 5.84 N 9.03 Gef. C 50.17 H 5.82 N 9.14

8a: Ausb. 1.32 g (23%), Schmp. 89 °C. – IR (KBr): 2149 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.41$ (s, 5-H), 4.12 (s, CO_2CH_3), 0.29 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70 eV): $m/e = 292$ (24%, M^+), 277 (18.4%), 262 (12.4%), 234 (66%), 159 (19.3%), 73 (100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (292.3) Ber. C 53.30 H 5.52 N 9.57 Gef. C 52.87 H 5.55 N 9.55

8a aus **1** und 4-(Trimethylsilyl)-1-buten-3-in (**9**): 2.48 g (20.0 mmol) **9**¹³ und 3.96 g (20.0 mmol) **1** werden in 50 ml 1,2-Dibromethan unter Rühren etwa 3 h auf 65 °C erhitzt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird mit 250 ml Hexan/Chloroform (10:1) aufgeköcht, der heiße Extrakt über Glaswolle filtriert und der nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende feste Rückstand aus Petrolether (80–100 °C) umkristallisiert. Ausb. 3.55 g (57%) **8a**, Schmp. 89 °C. Der Misch.-Schmp. mit **8a**, das auf anderem Weg gewonnen wurde, ist nicht erniedrigt; ebenso stimmen die Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren überein.

4-Methyl-5-[(trimethylsilyl)ethyl]-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (**8b**): 3.08 g (20.0 mmol) 1-(Trimethylsilyl)-1-pentin-3-on und 3.96 g (20.0 mmol) **1** werden, wie bei der Darstellung von **8a** beschrieben, zur Reaktion gebracht und ebenso aufgearbeitet. Ausb. 2.98 g (49%) **8b**, Schmp. 72 °C. – IR (KBr): 2161 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.13$ (s, CO_2CH_3), 2.66 (s, CH_3), 0.33 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70 eV): $m/e = 306$ (10.6%, M^+), 248 (40.6%), 233 (32.7%), 73 (100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (306.4) Ber. C 54.03 H 5.87 N 9.14 Gef. C 54.09 H 5.92 N 8.93

4-(1-Cyclohexen-1-yl)-5-(trimethylsilyl)-3,6-pyridazindicarbonsäure-dimethylester (**12**): Eine Lösung von 3.56 g (20.0 mmol) 1-[(Trimethylsilyl)ethyl]-1-cyclohexen¹³ (**11**) und 3.96 g (20.0 mmol) **1** in 50 ml 1,2-Dibromethan wird etwa 2 d unter Rühren auf 70–75 °C erhitzt und anschließend über Glaswolle filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 12 Torr wird die zurückbleibende zähe Masse mit Pentan/Ether (3:2) aufgeköcht, der Extrakt eingengt, in Pentan/Ether (4:1) aufgenommen und über Kieselgel chromatographiert (Säulenlänge 100 cm, Durchmesser 4 cm, Kieselgel E. Merck, 60–200 mesh). – Die Fraktionen, die das Hauptprodukt enthalten, werden vereinigt, eingengt und das auf 10 ml gebrachte Konzentrat durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (500 g Kieselgelkartusche) mit Hexan/Essigester (10:1) getrennt. Es werden 910 mg (13%) reines **12** vom Schmp. 103.5 °C erhalten. – IR (KBr): 1722 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.73$ (s, $\text{C}=\text{CH}$), 4.06 (s, CO_2CH_3), 3.98 (s, CO_2CH_3), 2.21 (m, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 1.9–1.6 (m, breit, alkyl), 0.38 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.3$, 165.9 ($\text{O}=\text{C}-\text{O}$), 158.8, 153.5, 148.1, 137.6, 134.8, 131.3, 53.1, 52.9 (OCH_3); 30.1, 25.3, 22.3, 21.0 (Cyclohexen), 1.3 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70 eV): $m/e = 348$ (11%, M^+), 333 (100%), 157 (9.5%), 128 (8%), 89 (31.7%), 73 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (348.5) Ber. C 58.60 H 6.94 N 8.03 Gef. C 58.83 H 7.05 N 7.98

- 1) LXXV. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXXIV. Mitteil.: *L. Birkofer* und *Th. Kühn*, Chem. Ber. **114**, 2293 (1981).
- 2) Aus der Dissertation *E. Hänsel*, Univ. Düsseldorf 1980.
- 3) *L. Birkofer* und *R. Stilke*, J. Organomet. Chem. **74**, C1 (1974).
- 4) *M. Schostakovskij* und *A. V. Bogdanova*, The Chemistry of Diacetylenes, J. Wiley and Sons, New York 1974.
- 5) *L. Birkofer*, *A. Ritter* und *H. Uhlenbrauck*, Chem. Ber. **96**, 3280 (1963); *L. Birkofer* und *K. Richtzenhain*, ebenda **112**, 2829 (1979).
- 6) *A. Steigel* und *J. Sauer*, Tetrahedron Lett. **1970**, 3357.
- 7) *D. Lang*, Dissertation, Univ. München 1963.
- 8) *H. Neunhoeffler*, in Heterocyclic Compounds, Bd. 33, S. 1096 ff., J. Wiley and Sons, New York 1979.
- 9) *J. Sauer*, *A. Mielert*, *D. Lang* und *D. Peters*, Chem. Ber. **98**, 1435 (1965).
- 10) *L. Brandsma*, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier, Amsterdam 1971.
- 11) *K. C. Frisch* und *R. B. Young*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4853 (1952).
- 12) *D. R. M. Walton* und *F. Waugh*, J. Organomet. Chem. **37**, 45 (1972).
- 13) *M. D. Stadnichuk* und *A. A. Petrov*, Zh. Obshch. Khim. **31**, 411 (1961) [Chem. Abstr. **55**, 23329 (1961)].

[43/81]