

*Journal of Organometallic Chemistry*, 424 (1992) 253–272  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22273

## Die Reaktion von Silyl-bis(trifluormethansulfonaten) mit Diazoessigestern und Diazomethyl-ketonen \*

Antonio Fronda, Fred Krebs, Birgit Daucher, Thorsten Werle und Gerhard Maas \*

*Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern (Germany)*

(Eingegangen den 19. Juli 1991)

### Abstract

Equimolar amounts of diazoacetates and dialkylsilyl-bis(trifluoromethanesulfonates) (alkyl = methyl, i-propyl, t-butyl) in the presence of a tertiary amine yield [(trifluoromethylsulfonyloxy)-dialkylsilyl]diazoacetates, whereas a 2/1 molar ratio of the reactants leads to dialkylsilyl-bis(diazoacetates). In the former products, nucleophilic substitution of the trifloxy group by an alcohol readily yields [alkyloxy- (or alkenyloxy-, alkinyloxy-) dialkylsilyl]diazoacetates. With enolizable ketones, O-silylation occurs, and [(1-alkenyloxy)-dialkylsilyl]diazoacetates are obtained. When diazomethyl ketones are reacted with dialkylsilyl-bis(trifluoromethanesulfonates), the corresponding dialkylsilyl-bis(diazomethyl ketones),  $[R^1_2Si(CN_2-CO-R^2)_2]$ , rather than 1:1 products are obtained in most cases studied. Except for derivatives having sterically demanding substituents  $R^2$ , these 2:1 products are rather unstable in solution; furthermore, removal of the solvent results in decomposition to a mixture of unidentifiable products. When di-(t-butyl)silyl-bis(trifluoromethanesulfonate) is combined with 1-diazo-3,3-dimethyl-2-butanone or 1-(1-adamantyl)-2-diazo-1-ethanone, 1:1 adducts most likely result, which undergo further reaction with excess diazoketone to yield a pyrazole or a tetrazole, respectively. These heterocycles have been identified by X-ray structure analysis.

### Zusammenfassung

Die 1:1-Umsetzung von Diazoessigsäureestern mit Dialkylsilylbis(trifluormethansulfonaten) (Alkyl = Methyl, i-Propyl, t-Butyl) in Anwesenheit eines tertiären Amins liefert [(Trifluormethylsulfonyloxy)-dialkylsilyl]diazoessigestern, während aus der 2:1-Umsetzung Dialkylsilyl-bis(diazoessigestern) resultieren. In den erstgenannten Produkten kann die Trifloxy-Gruppe durch Alkohole glatt nukleophil substituiert werden; dabei erhält man die entsprechenden [Alkyloxy (bzw. Alkenyloxy-, Alkinyloxy)-dialkylsilyl]diazoessigestern. Enolisierbare Ketone werden unter Bildung von [(1-Alkenyloxy)-dialkylsilyl]diazoessigestern O-silyliert. Bei der Silylierung von Diazomethylketonen mit Dialkylsilylbis(trifluormethansulfonaten) erhält man in der Regel nicht die 1:1-Produkte, sondern Dialkylsilyl-bis(diazomethylketone),  $[R^1_2Si(CN_2-CO-R^2)_2]$ . Diese sind außer im Fall sterisch aufwendiger Substituenten  $R^2$  in Lösung nur wenig stabil. Beim Entfernen des Solvens tritt in allen Fällen Zersetzung zu undefinierten Produktgemischen ein. Aus Di-(t-butyl)silyl-bis(trifluormethansulfonat) und 1-Diazo-3,3-dimethyl-2-butanon

\* Herrn Prof. Dr. Michael Hanack mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

bzw. 1-(1-Adamantyl)-2-diazo-1-ethanon entstehen vermutlich 1:1-Addukte, die mit überschüssigem Diazoketon zu einem Pyrazol bzw. einem Tetrazol weiterreagieren; beide Heterocyclen wurden durch Röntgenkristallstrukturanalysen identifiziert.

## Einleitung

Silyltriflate \* sind als hochelektrophile Silylgruppen-Überträger aus der organischen Synthesechemie nicht mehr wegzudenken [1]. Anders verhält es sich mit den Silyl-bis(triflaten)  $R_2Si(OSO_2CF_3)_2$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ). Sie wurden 1982 als difunktionelle Schutzgruppen für 1,2-, 1,3- und 1,4-Diole eingeführt ( $R = {}^i\text{Pr, } {}^t\text{Bu}$ ) [2] und seither hauptsächlich in diesem Sinne genutzt. Weitergehende Anwendungen sind bisher selten. Zu nennen sind diesbezüglich die Synthese von  $O,O'$ -(Dimethylsilyl)-bis(ketenacetalen) bzw. Dimethylsilyl-bis(essigestern) [3] sowie die Umsetzung mit Phosphanen  $RPH_2$  zu Silicium-Phosphor-Heterocyclen [4]. Von der Möglichkeit, die beiden Triflat-Gruppen in zwei aufeinanderfolgenden intermolekularen Schritten durch verschiedene Reste zu ersetzen [5], wurde bisher nicht weiter Gebrauch gemacht. Die methodisch verwandte sukzessive Bisfunktionalisierung von (Di-*t*-butyl-chlorsilyl)triflat ist erst kürzlich bei der Synthese von Allyloxy-di-(*t*-butyl)-(1,3-dienyloxy)silanen erstmals durchgeführt worden [6].

Im Rahmen unserer Untersuchungen an silylierten Diazocarbonyl-Verbindungen [(1-Diazo-2-oxoalkyl)silanen] haben wir bereits mehrfach über die glatte Silylierung von Diazomethylketonen durch Silyltriflate in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin berichtet [7–11]. Auch für die Umsetzung von Dimethylsilyl-bis(triflat) mit Diazomethylketonen im Molverhältnis 1/2 haben wir schon ein Beispiel geliefert [12].

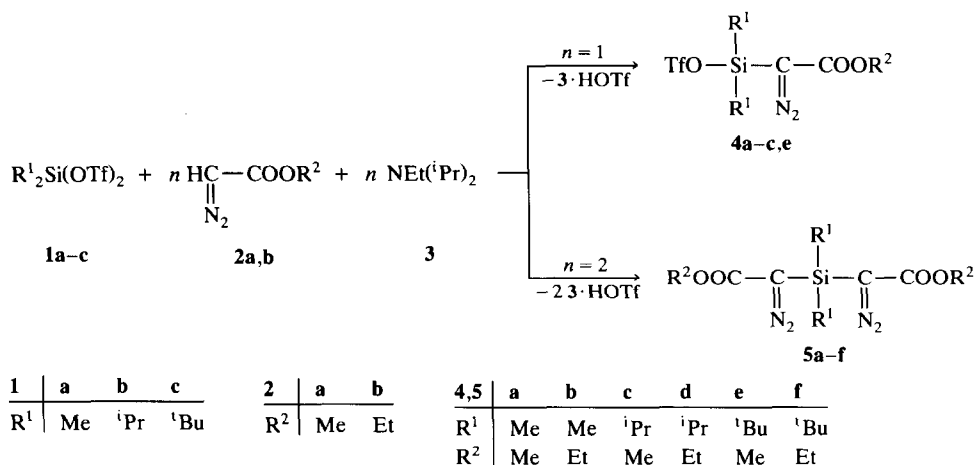
Hier berichten wir nun über die Anwendungsbreite der Silylierung am Diazo-Kohlenstoffatom von Diazoessigestern und Diazomethylketonen mit Silyl-bis(triflaten) sowie über die Nutzung dieser Reaktion zur Synthese Silyl-funktionalisierter  $\alpha$ -Silyl- $\alpha$ -diazocarbonyl-Verbindungen.

## Ergebnisse

Die Umsetzung der Dialkylsilyl-bis(triflate) **1a–c** mit den Diazoessigestern **2a,b** in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin (**3**) in jeweils äquimolaren Mengen führt schon bei 0–20°C glatt und schnell zu den (Dialkyl-trifloxysilyl)diazoessigestern **4**. Setzt man dagegen **1**, **2** und **3** im Verhältnis 1/2/2 um, so entstehen die Dialkylsilyl-bis(diazoessigester) **5**. Die neuen Silyl-diazoester **4** und **5** lassen sich nach Abtrennen des mitentstandenen Ethyl-diisopropylammonium-triflats durch Vakuumdestillation isolieren und reinigen; wie andere Silyltriflate sind die Verbindungen **4** sehr hydrolyseempfindlich.

Die vorstehenden Experimente zeigen erneut, daß sich in Silyl-bis(triflaten) die erste Trifloxy-Gruppe rascher gegen geeignete Nukleophile austauschen läßt als die zweite [5]. Die Möglichkeit, die (Dialkyl-trifloxysilyl)diazoessigester **4** gezielt herzustellen, bietet daher die Chance, die Trifloxy-Funktion in **4** mit anderen

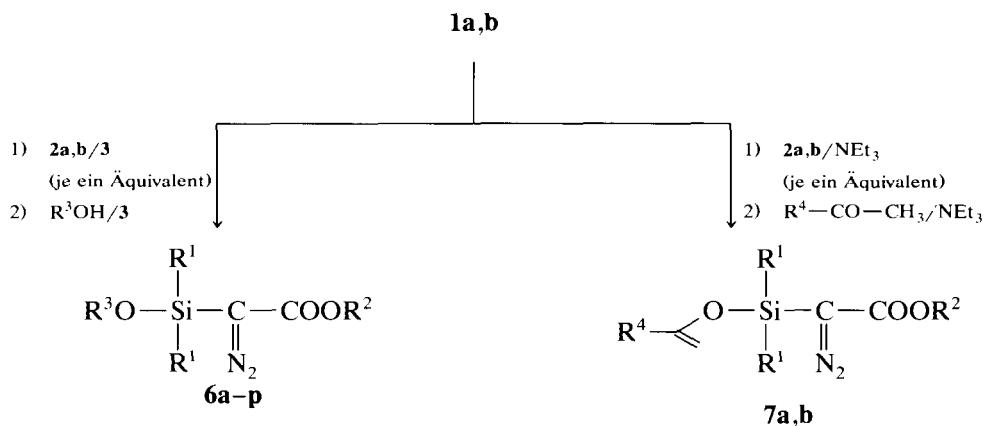
\* In dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet: Triflat = Trifluormethansulfonat; Trifloxy = Trifluormethylsulfonyloxy; OTf =  $OSO_2CF_3$ .



Nukleophilen als Diazoestern zur Reaktion zu bringen und somit zu Silylfunktionalisierten Silyl-diazoessigestern zu gelangen.

So läßt sich die Trifloxy-Gruppe in **4** praktisch beliebig gegen Alkoholat-Einheiten austauschen. Durch Umsetzung mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart eines Äquivalents Ethyldiisopropylamin erhält man so die Alkoxy-, Alkenyloxy- oder Propinyloxy-dialkylsilyl-diazoessigester **6**. Enolisierbare Carbonylverbindungen lassen sich mit Silyltriflaten glatt in Silylenolether umwandeln [1]. Der Trifloxysilyl-diazoessigester **4c** reagiert mit Aceton bzw. Acetophenon in diesem Sinne zu den [(1-Alkenyloxy)-dialkylsilyl]-diazoessigestern **7a,b**. Die zweistufige Umwandlung der Silyl-bis(triflate) **1** in die silylierten Diazoester **6** bzw. **7** läßt sich präparativ am günstigsten als Eintopfreaktion durchführen, d.h. ohne Isolierung von **4**. Die Produkte **6** sind nach Abtrennen des abgeschiedenen Ammoniumsalzes (meistens durch Filtrieren über Aluminiumoxid) und Entfernen des Lösungsmittels hinreichend rein; gegebenenfalls können sie durch Vakuumdestillation weiter gereinigt werden. Auch die Silylenolether **7** lassen sich durch Vakuumdestillation isolieren; geringe Mengen an Verunreinigung können dabei allerdings nicht entfernt werden. Versuche, einige der Produkte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, silanisiertes Kieselgel) zu reinigen, führten dagegen zu starkem Substanzverlust. Erwartungsgemäß ist die Reaktivität gegenüber Nukleophilen (und damit auch die Hydrolyseempfindlichkeit) für die Dimethylsilyl-haltigen Verbindungen der Reihen **4–6** größer als die der Diisopropylsilyl- bzw. Di-(*t*-butyl)silyl-haltigen Derivate.

Die Silyldiazoester **4–7** wurden durch IR- und NMR-Spektren sowie Elementaranalysen eindeutig identifiziert. In den IR-Spektren (Tabelle 1) findet man die Diazo-Valenzschwingung für die Oxysilyl-diazoessigester **6** bei 2075–2100 cm<sup>-1</sup>, für die Silyl-bis(diazoessigester) **5** bei 2090–2110 cm<sup>-1</sup> und für die Trifloxysilyl-diazoessigester **4** bei 2100–2110 cm<sup>-1</sup>. Gegenüber Trimethylsilyl-diazoessigsäureethylester ( $\nu(\text{CN}_2)$  2080 cm<sup>-1</sup> [13]) sind also nur die Diazo-Valenzschwingungen von **4** und **5** signifikant zu höheren Wellenzahlen verschoben. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erscheint die Resonanz des Diazo-Kohlenstoffatoms für **4–7** im Bereich ≈ 42–47.4 ppm, wobei die genaue Lage weniger durch die Art des Oxysubstituenten als vielmehr durch die Alkylgruppen am Siliciumatom bestimmt wird.



<b>6</b>	$R^1$	$R^2$	$R^3$
<b>a</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —
<b>b</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —
<b>c</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	Me <sub>2</sub> CH—
<b>d</b>	Me	Me	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —
<b>e</b>	Me	Et	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —
<b>f</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —
<b>g</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CH <sub>2</sub> =CH—CH(Me)—
<b>h</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CH <sub>2</sub> =CH—CMe <sub>2</sub> —
<b>i</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CH <sub>2</sub> =CMe—CH <sub>2</sub> —
<b>j</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CH(Me)=CH—CH <sub>2</sub> — ( <i>E/Z</i> )
<b>k</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CMe <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —
<b>l</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —
<b>m</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	HC≡C—CH <sub>2</sub> —
<b>n</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	HC≡C—CH(Me)—
<b>o</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	HC≡C—CMe <sub>2</sub> —
<b>p</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	CH <sub>3</sub> —C≡C—CH <sub>2</sub> —
<b>q</b>	<sup>t</sup> Bu	Me	HC≡C—CH <sub>2</sub> —

<b>7</b>	$R^1$	$R^2$	$R^4$
<b>a</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	Me
<b>b</b>	<sup>i</sup> Pr	Me	Ph

Der Übergang von SiMe<sub>2</sub> zu Si(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> oder Si(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> macht sich in einer Hochfeldverschiebung von δ(CN<sub>2</sub>) um 3–4 ppm bemerkbar.

Setzt man die Silyl-bis(triflate) **1a–c** mit den Diazomethylketonen **8a–e** und dem Amin **3** bei 0°C (für **1a** + **8a** bei –20°C) im Verhältnis 1/2/2 um, so erhält man nach Abtrennen des in stöchiometrischer Menge (2 Äquivalente) gebildeten Ethyldiisopropylammonium-triflats Ether-Lösungen der Silyl-bis(diazomethylketone) **9a–j**. Die Bildung C-silylierter Diazoketone wird in den IR-Spektren der etherischen Lösungen durch gegenüber **8a–d** zu kleineren Wellenzahlen ver-

schobene Diazo-Valenzschwingungen (**9c,d,g,i**: 2069–2081  $\text{cm}^{-1}$ ) angezeigt, für **9c** und **9g** auch durch Folgeprodukte (siehe unten). In etherischer Lösung weisen die Verbindungen **9** mit Ausnahme von **9b,c,e** nur eine geringe Stabilität auf (siehe Formelschema); sterisch anspruchsvolle Reste  $R^2$  tragen zur Stabilisierung bei, während voluminöse Gruppen am Siliciumatom ( $^i\text{Pr}$ ,  $^t\text{Bu}$ ) eher einen destabilisierenden Effekt haben. Beim Entfernen des Lösungsmittels tritt in allen Fällen unter  $\text{N}_2$ - und Wärmeentwicklung eine unspezifische Zersetzung ein, bei der vermutlich Oligomere und/oder Polymere gebildet werden. Es gelang nicht, die Vorstufen von **9a–j**, also die zu **4** analogen (Dialkyl-trifloxy-silyl)diazoketone durch eine 1:1-Reaktion der Komponenten zu erhalten. Vermutlich erfolgt die stufenweise Substitution beider Triflat-Gruppen von **1** in diesen Fällen mit ähnlicher Geschwindigkeit.

Versuche, durch Übergangsmetall-katalysierte Zersetzung zu definierten Carben-Folgeprodukten der Bis(diazo-ketone) **9** zu gelangen und damit indirekt ihre Konstitution zu beweisen, erwiesen sich nur für **9c,g** als erfolgreich. Wie wir schon berichtet haben [12], führt die durch Palladium(II)-acetat oder Kupfer(I)-triflat katalysierte  $\text{N}_2$ -Abspaltung aus **9c** in mäßiger Ausbeute zum [4]Radialen **10a**. In analoger Weise entsteht aus **9g** das Radialen **10b** als einziges isolierbares Produkt, allerdings nur in 5–9% Ausbeute. In allen anderen Fällen führt die Übergangsmetall-katalysierte Zersetzung zu nicht trennbaren Produktgemischen oder zu Oligomeren bzw. Polymeren.

Das Diazoketon **8c** reagiert mit dem sterisch gehinderten Di-(*t*-butyl)silylbis(triflat) (**1c**) in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin im Molverhältnis 1/2/2 vermutlich nur noch unter Ersatz einer Trifloxygruppe; auf die Bildung von **11** läßt jedenfalls die Isolierung von nur einem Moläquivalent an Ethyldiisopropylammonium-triflat schließen. Entfernt man das Solvens, so findet wie schon bei **9a–j** wiederum eine exotherme Reaktion und  $\text{N}_2$ -Entwicklung statt. Nach Säulenchromatographie isoliert man das unerwartete Pyrazol **12** in 34% Ausbeute, dessen Konstitution durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse abgesichert ist (s. unten). Bei der 1/1/1-Reaktion der Komponenten sinkt die Ausbeute an **12** unter 5%, und es werden keine weiteren definierten Produkte isoliert.

Ein weiteres überraschendes Ergebnis liefert die Umsetzung von **1c**, (1-Adamantoyl)-diazomethan (**8e**) und Ethyldiisopropylamin (**3**) im Verhältnis 1/2/2. Nach 3 h bei  $0^\circ\text{C}$  zeigt das IR-Spektrum der Lösung neben der Diazo-Valenzschwingung von **8e** ( $2100 \text{ cm}^{-1}$ ) eine weitere etwa gleich intensive Absorption bei  $2085 \text{ cm}^{-1}$ , und laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind etwa 50% von **8e** verbraucht. Vermutlich ist also das Trifloxysilyl-diazoketon **13** entstanden. Beim zwölfstündigen Rühren dieser Lösung verschwindet **13**, und nach chromatographischer Aufarbeitung isoliert man das  $^1\text{H}$ -Tetrazol **14**, dessen Identität durch eine Kristallstrukturanalyse ermittelt wurde (siehe unten).

Es ist offensichtlich, daß die Heterocyclen **12** und **14** aus einer Reaktion von überschüssigem Diazoketon **8d** bzw. **8e** mit den primär gebildeten Silyldiazoketonen **11** bzw. **13** oder davon abgeleiteten Folgeprodukten hervorgehen. Der detaillierte Reaktionsablauf ist allerdings noch unklar. Insbesondere gilt dies für die Bildung des Pyrazols **12**. Man erkennt, daß darin eine intakte Einheit von **8d** inkorporiert ist, kann aber über den Verlust von  $\text{N}_2$  sowie einer *t*-Butyl-Gruppe aus dem zweiten Äquivalent von **8d** nur spekulieren. Im Gegensatz dazu enthält das Tetrazol **14** zwei vollständige Moleküle von **8e**. Es ist anzunehmen, daß im

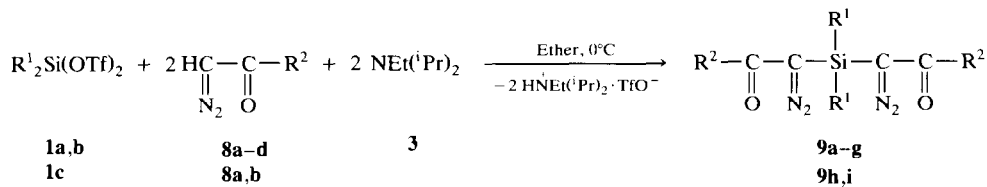
Tabelle 1

IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 4-7

Verbindung	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>		$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, $\delta$ in ppm, $J$ in Hz) <sup>b</sup>					
	$\bar{\nu}$ ( $\text{CN}_2$ )	$\bar{\nu}$ (CO)	Sonstige	Si-C	Si-C-Me	CN <sub>2</sub>	COOR	Sonstige
<b>4a</b>	2110	1695	1395, 1270, 1210					
<b>4b</b>	2110	1710	1390, 1245, 1200	-1.4		47.4	166.8	14.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 61.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 118.5 (q, $\text{CF}_3$ , $J(\text{C},\text{F}) = 308.5$ )
<b>4c</b>	2100	1690	1390, 1265, 1210	13.1	16.11, 16.22	43.2	167.5	52.3 (OMe), 118.4 (q, $\text{CF}_3$ , $J(\text{C},\text{F}) = 318.1$ )
<b>4e</b>	2110	1690	1390, 1260, 1210	23.0	26.9	43.5	168.2	52.2 (OMe), 118.5 (q, $\text{CF}_3$ , $J(\text{C},\text{F}) = 317.8$ )
<b>5a</b>	2110	1710						
<b>5b</b>	2110	1695		-3.7		44.3	168.3	14.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 60.7 ( $\text{OCH}_2$ )
<b>5c</b>	2100	1670						
<b>5d</b>	2095	1670		14.5	17.8	42.3	168.9	12.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 61.3 ( $\text{OCH}_2$ )
<b>5e</b>	2090	1690				43.0	168.8	22.8 ( $\text{CMe}_3$ ), 28.3 ( $\text{CMe}_3$ ), 51.9 (OMe)
<b>5f</b>	2095	1690				43.2	168.5	14.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CMe}_3$ ), 28.4 ( $\text{CMe}_3$ ), 61.0 ( $\text{OCH}_2$ )
<b>6a</b>	2090	1700		12.8	16.76, 16.92	42.4	169.1	18.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 51.3 (OMe), 59.6 ( $\text{OCH}_2$ )
<b>6b</b>	2095	1705		12.7	16.70, 16.83	42.4	169.0	9.9 ( $\text{CH}_3$ ), 25.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 51.2 (OMe), 65.5 ( $\text{OCH}_2$ )
<b>6c</b>	2100	1705		13.0	17.05, 17.12	43.1	169.6	25.7 ( $\text{OCHMe}_2$ ), 51.6 (OMe), 66.1 (OCH)
<b>6d</b>	2095	1685		-2.0		45.8	169.1	51.8 (OMe), 64.4 ( $\text{CH}_2$ ), 115.0 ( $\text{CH}_2=$ ), 136.3 ( $=\text{CH}$ )
<b>6e</b>	2090	1680		-2.0		45.7	168.6	14.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 60.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 64.3 ( $\text{CH}_2$ ), 114.8 ( $\text{CH}_2=$ ), 136.3 ( $=\text{CH}$ )
<b>6f</b>	2090	1690		12.8	16.91, 17.04	42.7	169.4	51.7 (OMe), 64.7 ( $\text{CH}_2$ ), 114.3 ( $\text{CH}_2=$ ), 136.4 ( $=\text{CH}$ )
<b>6g</b>	2085	1680		12.8	16.81, 16.90	42.9	169.1	24.0 ( $\text{CHMe}$ ), 51.3 (OMe), 70.6 ( $\text{CHMe}$ ), 112.8 ( $\text{CH}_2=$ ), 141.9 ( $=\text{CH}$ )

<b>6h</b>	2085	1685	13.7	17.04, 17.13	44.2	169.3	29.4 (CMe <sub>2</sub> ), 51.3 (OMe), 74.2 (CMe <sub>2</sub> ), 110.9 (CH <sub>2</sub> =), 145.4 (=CH)
<b>6i</b>	2075	1675	12.7	16.75, 16.88	42.5	169.1	18.6 (=CMe), 51.4 (OMe), 67.3 (CH <sub>2</sub> ), 109.4 (CH <sub>2</sub> =), 143.4 (=CMe)
<b>6j (E + Z)</b>	2095	1685	12.7	16.82, 16.98	42.6	169.3	51.5 (OMe) <sup>c</sup>
<b>6k</b>	2085	1682	12.9	16.95, 17.10	42.8	169.5	17.9 und 25.6 (Me <sub>2</sub> C=), 51.6 (OMe), 60.9 (CH <sub>2</sub> ), 123.6 (=CH), 134.5 (CMe)
<b>6l</b>	2100	1695	12.8	16.91, 17.04	42.8	169.4	37.1 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O), 51.6 (OMe), 63.5 (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O), 116.5 (CH <sub>2</sub> =), 134.9 (=CH)
<b>6m</b>	2090	1680	12.5	16.75, 16.84	42.7	169.2	51.7 (OMe), 52.1 (CH <sub>2</sub> ), 73.3 (HC≡), 81.2 (HC≡C)
<b>6n</b>	2090	1685	12.7	16.87, 16.94	43.1	169.3	25.0 (CHMe), 51.6 (OMe), 59.5 (≡C-CH), 71.7 (HC≡), 85.4 (HC≡C)
<b>6o</b>	2085	1680	13.4	17.26, 17.33	44.5	169.5	32.6 (CMe <sub>2</sub> ), 51.5 (OMe), 67.0 (CMe <sub>2</sub> ), 70.9 (HC≡), 88.3 (HC≡C)
<b>6p</b>	2095	1690	12.8	16.85, 16.97	43.0	169.3	3.4 (MeC≡), 51.6 (OMe), 52.6 (CH <sub>2</sub> ), 76.9 (MeC≡), 81.4 (MeC≡C)
<b>6q</b>	2090	1680	22.6	27.7	43.4	169.3	51.7 (OMe), 53.1 (CH <sub>2</sub> ), 73.3 (HC≡), 81.2 (HC≡C)
<b>7a</b>	2090	1685	13.1	16.84, 16.95	43.0	169.0	22.1 (Me), 51.6 (OMe), 91.7 (C=CH <sub>2</sub> ), 155.1 (C=CH <sub>2</sub> )
<b>7b</b>	2085	1680	13.3	17.07, 17.20	43.4	168.9	51.7 (OMe), 91.2 (C=CH <sub>2</sub> ), 125.1; 128.0; 128.3; 136.9 (Ph), 155.3 (C=CH <sub>2</sub> )

<sup>a</sup> Als Film zwischen KBr-Platten. <sup>b</sup> In CDCl<sub>3</sub>; CDCl<sub>3</sub> als interner Standard: δ(TMS) = δ(CDCl<sub>3</sub>) – 77.0. <sup>c</sup> E – 6j/Z – 6j = 93:7. Signale des E-Isomeren: 17.4, 64.5, 126.6, 129.4. Signale des Z-Isomeren: 17.2, 63.3, 125.9, 130.0.



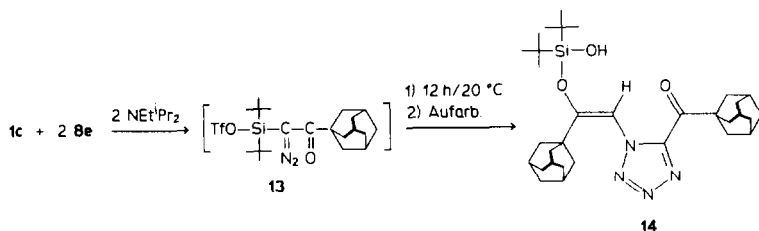
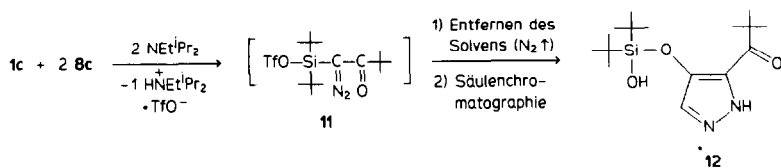
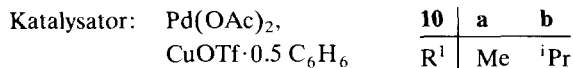
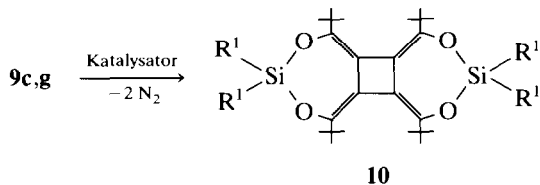
<b>1</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>8</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>
R <sup>1</sup>	Me	<sup>i</sup> Pr	<sup>t</sup> Bu	R <sup>2</sup>	Me	<sup>i</sup> Pr	<sup>t</sup> Bu	Ph	1-Adamantyl

<b>9</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	<b>i</b>	<b>j</b>
R <sup>1</sup>	Me	Me	Me	Me	Me	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr	<sup>t</sup> Bu	<sup>t</sup> Bu
R <sup>2</sup>	Me	<sup>i</sup> Pr	<sup>t</sup> Bu	Ph	1-Adamantyl	Me	<sup>t</sup> Bu	Ph	Me	<sup>i</sup> Pr
Stabilität in Ether-Lösung	a	b	b	c	b	c	c	c	c	c

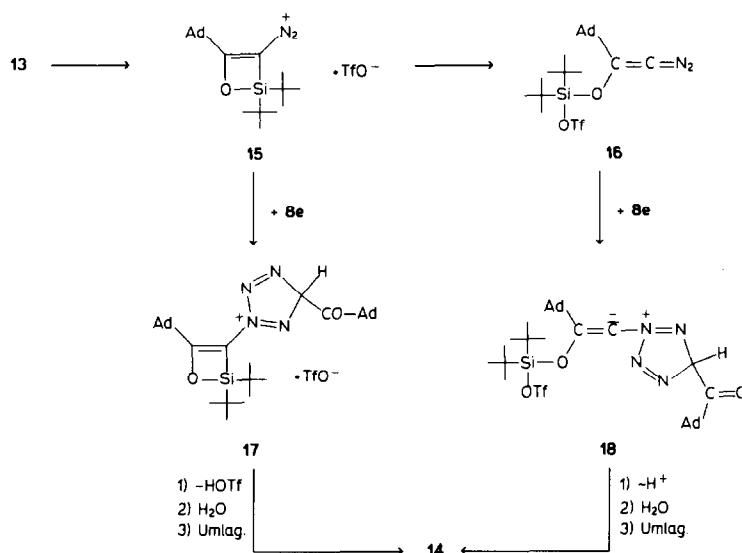
<sup>a</sup> Einige Stunden bei  $-20^\circ\text{C}$ .

<sup>b</sup> Bei  $20^\circ\text{C}$  mindestens mehrere Tage.

<sup>c</sup> Bei  $20^\circ\text{C}$  einige Stunden.







Silyldiazoketon **13** bei Raumtemperatur ein langsamer 1,3-(C → O)-Silyl-Shift erfolgt, der über die Zwischenstufe des Diazoniumions **15** zum 1-Diazoalken **16** führt. Wir haben schon gezeigt, daß diese Umlagerung charakteristisch für (1-Diazo-2-oxoalkyl)silane ist und daß die resultierenden thermisch instabilen Diazoalkene durch [3 + 2]-Cycloaddition an geeignete Alkene abgefangen werden können [14]. Wir postulieren nun, daß entweder **16** oder schon das (allerdings wohl sehr kurzlebige) Diazoniumsalz **15** mit noch vorhandenem Diazoketon **8e** eine [2 + 3]-Cycloaddition eingehen. Als Analogie für die Reaktion **15** → **17** kann die [2 + 3]-Cycloaddition eines Alkylendiazonium-Salzes an Diazomethylphosphonate und -phosphanoxide dienen, bei der 2,5-disubstituierte Tetrazole entstehen [15]. Vom so erhaltenen Cycloaddukt **17** würde Deprotonierung, Hydrolyse (Säulenchromatographie!) [16\*] und eine 1,5-sigmatrope Wanderung der Alkenylgruppe zum Endprodukt **14** führen. Der Reaktionsschritt **16** → **18** hätte ebenfalls eine Parallele: Beim Versuch der Synthese von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{N}_2$  ist ein 2,5-disubstituiertes Tetrazol erhalten worden, das seine Bildung wohl einer spontanen [3 + 2]-Cycloaddition des gewünschten Diazokumulens verdankt [17\*]. Der Weg von **18** zum Endprodukt **14** wäre völlig analog zur Umwandlung **17** → **14**. Eine  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion (Solvens Diethylether- $d_{10}$ ,  $\text{NEt}_3$  anstelle von  $\text{NEt}(\text{}^i\text{Pr})_2$ ) ließ jedoch keines der hier postulierten Intermediate erkennen.

### Kristallstrukturanalysen von **12** und **14**

Die Strukturen von **12** und **14** sind in Fig. 1 bzw. 2 dargestellt. Die Lageparameter stehen in Tab. 2 und 3, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 4 und 5.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

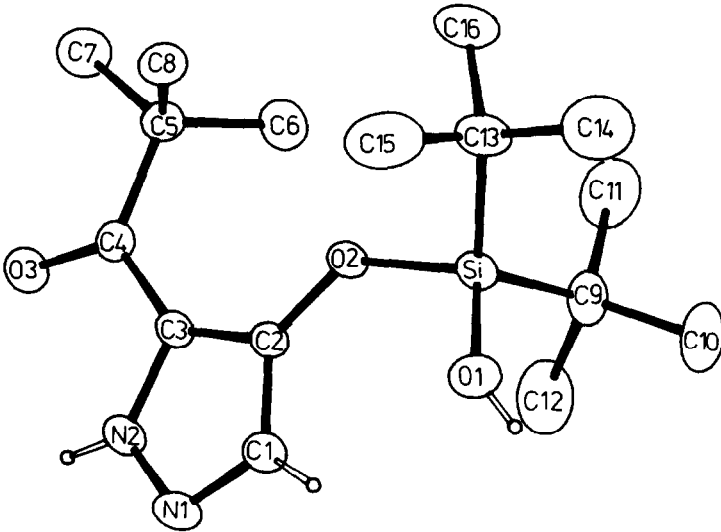


Fig. 1. ORTEP-Plot von 12. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 33. proz. Wahrscheinlichkeit.

In die Kristallstruktur von 14 sind Dichlormethan-Moleküle in nichtstöchiometrischer Menge (0.65 Moläquivalent) eingebaut, die eine dynamische (hohe Schwingungsamplituden) und wohl auch statische Fehlordnung (Restelektronendichte in der Nähe der Chloratome) aufweisen. Dies erklärt den nur mäßigen Verfeinerungsgrad der Struktur und somit auch die relativ ungenauen Werte für die Bindungsgeometrie. Im Kristall sind zwei zentrosymmetrisch verwandte Moleküle von 14 über eine Wasserstoffbrücke zwischen SiO–H und einem Ring-

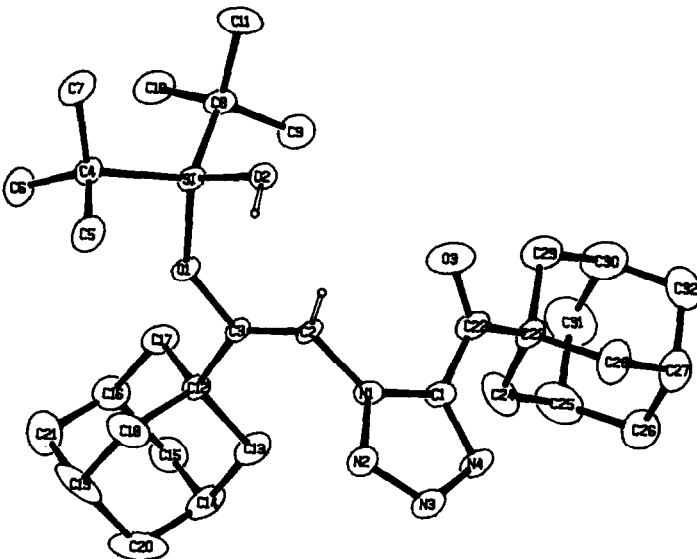


Fig. 2. ORTEP-Plot von 14. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 20. proz. Wahrscheinlichkeit. Die H-Atome sind bis auf H2 und H(O2) weggelassen.

Tabelle 2

Lagekoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome in **12** (Standardabweichungen stehen in Klammern)

Atom	x	y	z
Si	0.0466(1)	0.1765(1)	0.2091(1)
O1	0.1181(2)	0.0711(2)	0.1739(1)
O2	-0.0960(2)	0.1434(2)	0.1935(1)
O3	-0.4828(2)	0.0853(2)	0.1015(1)
N1	-0.2109(2)	-0.0480(2)	0.0071(2)
N2	-0.3063(2)	-0.0040(2)	0.0331(2)
C1	-0.1228(3)	0.0007(3)	0.0657(2)
C2	-0.1620(2)	0.0782(2)	0.1272(2)
C3	-0.2839(2)	0.0730(2)	0.1060(2)
C4	-0.3878(2)	0.1205(2)	0.1403(2)
C5	-0.3764(2)	0.2087(3)	0.2190(2)
C6	-0.3131(3)	0.3121(3)	0.1898(3)
C7	-0.4992(3)	0.2429(3)	0.2353(3)
C8	-0.3099(3)	0.1573(3)	0.3121(2)
C9	0.0650(3)	0.3050(3)	0.1351(2)
C10	0.1946(3)	0.3233(4)	0.1278(3)
C11	0.0198(4)	0.4122(3)	0.1767(3)
C12	-0.0008(4)	0.2844(4)	0.0331(3)
C13	0.0846(3)	0.1839(3)	0.3434(2)
C14	0.2138(4)	0.2153(5)	0.3737(3)
C15	0.0639(4)	0.0654(4)	0.3819(3)
C16	0.0094(3)	0.2675(4)	0.3889(3)

stickstoff-Atom verbunden; der Abstand  $\text{H}(\text{O}2) \cdots \text{N}(3)$  (Symmetriecode:  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $1-z$ ) beträgt 2,0(1) Å, der Winkel  $\text{O}(2)-\text{H}(\text{O}2) \cdots \text{N}(3)$  162(8)°. Die sterisch aufwendigen Substituenten in **14** verhindern eine koplanare Anordnung der  $\pi$ -Systeme von C=C- und C=O-Doppelbindung mit dem Tetrazolring. Während die Verdrillung der C=O-Bindung gegen die Ringebene jedoch nur 27° beträgt, steht die C=C-Bindung fast orthogonal zu ihr (Tab. 5).

Den Molekülen von **12** und **14** ist die  $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{O}-\text{Si}(\text{tBu})_2-\text{OH}$ -Substitution gemeinsam. Der Winkel Si–O–C ist wie in anderen Silylenolethern [18] gestreckt (**12**: 131.1(2), **14**: 137.4(5)°). Die sterische Abstoßung der beiden t-Butyl-Gruppen äußert sich in einer Aufweitung des tBu–Si–tBu-Winkels (**12**: 119.6(2), **14**: 118.6(4)°), wie dies auch schon für  $(\text{tBu})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  gefunden wurde (118.4(9)° [19]).

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in getrockneten und destillierten Lösungsmitteln und unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen; als interner Standard wurde  $\text{CHCl}_3$  verwendet; die angegebenen  $\delta$ -Werte beziehen sich auf TMS als Standard ( $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{TMS}) = \delta(\text{CHCl}_3) - 7.27$ ;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{TMS}) = \delta(\text{CHCl}_3) - 77.0$  ppm). Für die Kugelrohrdestillationen sind Ofentemperaturen angegeben. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturangaben erhalten: **1a** [5], **1b,c** [2], **2a,b** [20], **8a** [21], **8b–d** [22], **8e** [9].

Tabelle 3

Lagekoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome in **14** (Standardabweichungen stehen in Klammern)

Atom	x	y	z
C11	0.3115(6)	0.2403(6)	0.6254(8)
C12	0.4913(6)	0.1765(9)	0.7622(7)
Si	0.8050(3)	0.2556(3)	0.5110(3)
O1	0.7776(6)	0.3138(6)	0.3917(6)
O2	0.7118(6)	0.2836(6)	0.6100(6)
O3	0.4438(9)	0.1906(8)	0.3459(11)
N1	0.4925(8)	0.3946(7)	0.3346(8)
N2	0.4711(8)	0.4972(8)	0.3469(8)
N3	0.3706(8)	0.5097(8)	0.3036(9)
N4	0.3269(8)	0.4183(8)	0.2637(9)
C1	0.4017(10)	0.3469(9)	0.2848(11)
C2	0.5940(9)	0.3534(9)	0.3813(10)
C3	0.6876(9)	0.3480(8)	0.3317(9)
C4	0.9385(10)	0.3118(10)	0.5739(11)
C5	0.9115(12)	0.4250(11)	0.6260(14)
C6	1.0233(11)	0.3038(13)	0.4786(13)
C7	0.9853(12)	0.2594(12)	0.6778(12)
C8	0.8023(11)	0.1132(10)	0.4563(12)
C9	0.6930(12)	0.0897(11)	0.3833(14)
C10	0.8946(12)	0.0692(11)	0.3726(14)
C11	0.8059(14)	0.0548(11)	0.5649(13)
C12	0.7196(9)	0.3745(9)	0.2110(9)
C13	0.6235(11)	0.3938(12)	0.1235(11)
C14	0.6639(12)	0.4171(12)	0.0069(12)
C15	0.7325(12)	0.3297(11)	-0.0562(11)
C16	0.8291(12)	0.3090(11)	0.0263(11)
C17	0.7886(11)	0.2833(10)	0.1419(11)
C18	0.7875(14)	0.4686(11)	0.2375(12)
C19	0.8310(15)	0.4906(11)	0.1164(12)
C20	0.7290(18)	0.5130(12)	0.0358(13)
C21	0.8971(13)	0.3993(15)	0.0557(12)
C22	0.3907(11)	0.2350(11)	0.2724(13)
C23	0.3165(10)	0.1759(10)	0.1754(11)
C24	0.3326(13)	0.2033(12)	0.0542(13)
C25	0.2561(16)	0.1445(14)	-0.0420(13)
C26	0.1402(13)	0.1735(13)	-0.0073(14)
C27	0.1187(12)	0.1483(14)	0.1142(15)
C28	0.1973(12)	0.2074(14)	0.2101(13)
C29	0.3359(13)	0.0603(12)	0.1700(15)
C30	0.2562(15)	0.0014(12)	0.0775(17)
C31	0.2766(18)	0.0295(14)	-0.0436(17)
C32	0.1431(14)	0.0320(15)	0.1123(17)
C33	0.4455(18)	0.2251(20)	0.6442(22)

(Dialkyl-trifluormethylsulfonyloxy-silyl)diazoessigsäurester **4a-c**; allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von Diazo-essigsäureester **2a,b** (10 mmol) und Ethyldiisopropylamin (**3**) (1.74 ml, 1.29 g, 10 mmol) in Ether (60 ml) gibt man bei 0°C das Dialkylsilyl-bis(trifluormethylsulfonat) **1a-c** (10 mmol). Man rührt 20–30 min bei 0°C und 1.5–2.5 h bei Raumtemperatur, saugt von ausgefallenem Ethyldiisopropyl-

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) in 12

Si–O(1)	1.617(3)	Si–O(2)	1.675(2)	Si–C(9)	1.871(4)
Si–C(13)	1.865(3)	O(2)–C(2)	1.342(3)	O(3)–C(4)	1.215(3)
N(1)–N(2)	1.326(4)	N(1)–C(1)	1.329(4)	N(2)–C(3)	1.361(4)
C(1)–C(2)	1.385(4)	C(2)–C(3)	1.393(4)	C(3)–C(4)	1.479(4)
C(4)–C(5)	1.508(4)	C(5)–C(6)	1.515(5)	C(5)–C(7)	1.531(5)
C(5)–C(8)	1.527(5)	C(9)–C(10)	1.535(5)	C(9)–C(11)	1.523(6)
C(9)–C(12)	1.525(6)	C(13)–C(14)	1.529(6)	C(13)–C(15)	1.532(7)
C(13)–C(16)	1.525(6)	O(1)–H(O1)	0.74(3)	N(2)–H(N2)	0.86(3)
O(1)–Si–O(2)	108.9(1)	O(1)–Si–C(9)	110.0(2)		
O(1)–Si–C(13)	107.5(2)	O(2)–Si–C(9)	108.6(1)		
O(2)–Si–C(13)	101.7(1)	C(9)–Si–C(13)	119.6(2)		
Si–O(2)–C(2)	131.1(2)	N(2)–N(1)–C(1)	104.3(3)		
N(1)–N(2)–C(3)	114.0(3)	N(1)–C(1)–C(2)	112.0(3)		
O(2)–C(2)–C(1)	127.1(3)	O(2)–C(2)–C(3)	127.6(3)		
C(1)–C(2)–C(3)	105.3(3)	N(2)–C(3)–C(2)	104.3(3)		
N(2)–C(3)–C(4)	115.9(3)	C(2)–C(3)–C(4)	139.7(3)		
O(3)–C(4)–C(3)	116.7(3)	O(3)–C(4)–C(5)	121.7(3)		
C(3)–C(4)–C(5)	121.7(3)				
C(2)–C(3)–C(4)–O(3)	– 175.7	Si–O(2)–C(2)–C(3)	– 165.4		

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) in 14

Si–O(1)	1.664(5)	Si–O(2)	1.612(5)	Si–C(4)	1.884(8)
Si–C(8)	1.858(8)	O(1)–C(3)	1.356(8)	C(2)–C(3)	1.294(10)
C(3)–C(12)	1.530(10)	N(1)–C(2)	1.435(9)	N(1)–C(1)	1.353(9)
N(1)–N(2)	1.338(8)	N(2)–N(3)	1.311(8)	N(3)–N(4)	1.334(8)
N(4)–C(1)	1.313(9)	C(1)–C(22)	1.462(11)	C(22)–O(3)	1.229(10)
C(22)–C(23)	1.508(11)	O(2)–H(O2)	0.86(8)	C(2)–H(2)	0.97(8)
O(1)–Si–O(2)	111.9(3)	O(1)–Si–C(4)	102.0(3)		
O(1)–Si–C(8)	107.8(3)	O(2)–Si–C(4)	111.0(3)		
O(2)–Si–C(8)	105.7(4)	C(4)–Si–C(8)	118.6(4)		
Si–O(1)–C(3)	137.4(5)	N(2)–N(1)–C(1)	107.8(6)		
N(2)–N(1)–C(2)	120.9(7)	C(1)–N(1)–C(2)	131.0(7)		
N(1)–N(2)–N(3)	106.2(6)	N(2)–N(3)–N(4)	111.0(6)		
N(3)–N(4)–C(1)	106.4(3)	N(1)–C(1)–N(4)	108.5(7)		
N(1)–C(1)–C(22)	122.9(7)	N(4)–C(1)–C(22)	128.3(8)		
C(1)–C(22)–O(3)	117.0(8)	C(1)–C(22)–C(23)	122.1(8)		
O(3)–C(22)–C(23)	120.9(3)	N(1)–C(2)–C(3)	125.9(7)		
N(1)–C(2)–H(2)	112(5)	C(3)–C(2)–H(2)	122(5)		
C(2)–C(3)–O(1)	118.7(6)	C(2)–C(3)–C(12)	131.5(7)		
O(1)–C(3)–C(12)	109.9(6)	Si–O(2)–H(O2)	120(6)		
C(1)–N(1)–C(2)–C(3)	109.6	C(2)–C(3)–O(1)–Si	12.1		
N(1)–C(2)–C(3)–C(12)	– 4.4	N(1)–C(1)–C(22)–O(3)	27.0		
N(1)–C(2)–C(3)–O(1)	175.3				

ammonium-triflat ab und entfernt das Lösungsmittel bei 20°C/0.01 Torr. Durch Kugelrohrdestillation erhält man die Produkte **4a–c** als gelbe Öle.

*Diazo-(dimethyl-trifluormethylsulfonyloxy-silyl)-essigsäure-methylester (4a)*. 1.70 g (56%); Sdp. 78°C/0.02 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ 0.56 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 3.58 (s, 3H, OMe). Analyse: Gef.: C, 23.3; H, 2.8; N, 8.6; C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>SSi (306.29) ber.: C, 23.53; H, 2.96; N, 9.15%.

*Diazo-(dimethyl-trifluormethylsulfonyloxy-silyl)essigsäure-ethylester (4b)*. 2.85 g (89%); Sdp. 97°C/0.01 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ 0.70 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 1.29 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.22 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 26.1; H, 3.54; N, 7.5; C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>SSi (320.12) ber.: C, 26.26; H, 3.46; N, 8.75%.

*Diazo-(diisopropyl-trifluormethylsulfonyloxy-silyl)essigsäure-methylester (4c)*. 2.10 g (58%); Sdp. 91°C/0.02 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz): δ 1.16 (d, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.58 (sept, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.76 (s, 3H, OMe). Analyse: Gef.: C, 33.0; H, 4.8; N, 7.5; C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>SSi (362.40) ber.: C, 33.14; H, 4.73; N, 7.73%.

*Diazo-[di-(t-butyl)-trifluormethylsulfonyloxy-silyl]essigsäure-methylester (4e)*. Nach Kugelrohrdestillation bei 118°C/0.004 Torr erhält man 3.06 g (78%) Produkt, das noch eine Verunreinigung enthält (<sup>13</sup>C-NMR: δ 25.6 und 26.2). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ 1.21 (s, 18H, CMe<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, OMe). Analyse: Gef.: C, 36.1; H, 5.3; N, 6.2; C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>SSi (390.46) ber.: C, 36.91; H, 5.42; N, 7.17%.

#### *Dialkylsilyl-bis(diazoessigsäureester) 5; allgemeine Vorschrift*

Die Lösung von Diazo-essigester **2a,b** (10 mmol) und Ethyldiisopropylamin (**3**, 1.74 ml, 1.29 g, 10 mmol) in Ether (50 ml) wird bei 0°C mit Dialkylsilyl-bis(trifluormethansulfonat) **1a–c** (5 mmol) versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, rührt 12 h, filtriert das ausgefallene Ethyldiisopropylammonium-triflat ab und wäscht es mit 3 × 10 ml Pentan nach. Die vereinigten Lösungen werden bei 20°C/0.01 Torr vom Lösungsmittel befreit, das zurückbleibende Öl wird im Kugelrohr destilliert.

*α,α'-Dimethylsilyl-bis(α-diazoessigsäure-methylester) (5a)*. 1.20 g (94%) gelbes Öl, Sdp. 110°C/0.01 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ 0.50 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 3.77 (s, 6H, OMe). Analyse: Gef.: C, 36.8; H, 4.6; N, 20.6; C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (256.29) ber.: C, 37.49; H, 4.72; N, 21.86%.

*α,α'-Dimethylsilyl-bis(α-diazoessigsäure-ethylester) (5b)*. 1.00 g (70%) gelbes Öl, Sdp. 125°C/0.01 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ 0.47 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 1.25 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.20 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 41.80; H, 5.6; N, 18.5; C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (284.33) ber.: C, 42.24; H, 5.67; N, 19.7%.

*α,α'-Diisopropylsilyl-bis(α-diazoessigsäure-methylester) (5c)*. 1.40 g (90%) gelbes Öl, Sdp. 155°C/0.01 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ 1.12 (d, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.41 (sept, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.75 (6H, OMe). Analyse: Gef.: C, 45.6; H, 6.5; N, 16.6; C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (312.40) ber.: C, 46.61; H, 6.45; N, 17.93%.

*α,α'-Diisopropylsilyl-bis(α-diazoessigsäure-ethylester) (5d)*. 1.58 g (93%) gelbes Öl, Sdp. 200°C/0.15 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ 1.12 (d, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.29 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42 (sept, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 4.24 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 50.3; H, 7.5; N, 12.5; C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (340.45) ber.: C, 49.39; H, 7.1; N, 16.46%.

*α,α'-Di(t-butyl)silyl-bis(α-diazoessigsäure-methylester) (5e)*. Nach Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.01 Torr erhält man ein gelbes Öl; Ausb. 1.24 g (73%). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ 1.20 (s, 18H, CMe<sub>3</sub>), 3.75 (s, 6H, OMe). Analyse: Gef.: C, 48.7; H, 7.1; N, 14.2; C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (340.45) ber.: C, 49.39; H, 7.11; N, 16.46%.

$\alpha,\alpha'$ -Di(*t*-butyl)silyl-bis( $\alpha$ -diazooessigsäure-ethylester) (**5f**). Nach Kugelrohrdestillation bei 170°C/0.01 Torr erhält man ein gelbes Öl, das kristallisiert; Ausb. 1.38 g (75%); Schmp. 44°C. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz):  $\delta$  1.24 (s, 18H, CMe<sub>3</sub>), 1.30 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.27 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 52.1; H, 7.6; N, 14.8; C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Si (368.51) ber.: C, 52.15; H, 7.66; N, 15.20%.

*(Dialkyl-oxylsilyl)-diazooessigsäureester 6; allgemeine Vorschrift*

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von Dialkylsilyl-bis(trifluormethansulfonat) **1a–c** (10 mmol) in Pentan (50–100 ml) tropft man die Lösung von Diazoessigester **2a,b** (10 mmol) und Ethyldiisopropylamin (**3**) (1.74 ml, 1.29 g, 10 mmol) in Ether (5–10 ml). Man rührt 30 min bei 0°C und 2–3 h bei Raumtemperatur, kühlt wieder auf 0°C ab und tropft die Lösung eines Alkohols (10 mmol) und von **3** (1.74 ml, 1.29 g, 10 mmol) in Ether (5–10 ml) zu. Man rührt 30 min bei 0°C und 1–2 h bei Raumtemperatur, trennt das ausgefallene Ethyldiisopropylammonium-triflat durch Filtrieren über ca. 20 g neutrales Aluminiumoxid ab (Super I, Fa. Macherey & Nagel) und spült die feste Phase mit Petrolether/Ether (9/1 v/v, 2 × 100 ml) nach. Die vereinigten Filtrate werden bei 20°C/15 Torr eingeeengt, und der Rückstand wird bei 20°C/0.01 Torr völlig von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält gelbe Öle, die bei Bedarf durch Destillation weiter gereinigt werden.

*Diazo-(ethoxy-diisopropylsilyl)essigsäure-methylester (6a)*. Ausb. 1.60 g (62%) nach Destillation bei 59°C/0.001 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  1.06, 1.08 (2 d, jeweils 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.20 (t, CH<sub>3</sub>), 1.28 (sept, SiCH), 3.72 (OMe), 3.80 (OCH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 50.9; H, 8.4; N, 10.7; C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (258.4) ber.: C, 51.13; H, 8.58; N, 10.84%.

*Diazo-(diisopropyl-propyloxysilyl)essigsäure-methylester (6b)*. Ausb. 1.78 g (65%) nach Destillation bei 59°C/0.001 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  0.89 (t, CH<sub>3</sub>), 1.05, 1.07 (2 d, jeweils 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.27 (sept, SiCH), 1.54 (mc, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.68 (t, OCH<sub>2</sub>), 3.70 (s, OMe). Analyse: Gef.: C, 52.9; H, 8.8; N, 10.1; C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (272.4) ber.: C, 52.91; H, 8.88; N, 10.28%.

*Diazo-(diisopropyl-isopropyloxysilyl)essigsäure-methylester (6c)*. Ausb. 1.93 g (71%) nach Destillation bei 59°C/0.001 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  1.02, 1.03 (2 d, jeweils 6H, SiCHMe<sub>2</sub>), 1.13 (d, 6 H, OCHMe<sub>2</sub>), 1.21 (mc, 2H, SiCH), 3.67 (s, OMe), 4.12 (sept. 1H, OCH). Analyse: Gef.: C, 52.9; H, 8.8; N, 10.0; C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (272.4) ber.: C, 52.91; H, 8.88; N, 10.28%.

*(Allyloxy-dimethylsilyl)diazooessigsäure-methylester (6d)*. Nach Kugelrohrdestillation des Rohöls (1.65 g) bei 65°C/0.08 Torr erhält man 0.75 g (35%) **6d**. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  0.38 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 3.74 (s, 3H, OMe), 4.23 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.12, 5.26 (2 mc, jeweils 1H, CH<sub>2</sub>=), 5.91 (mc, 1H, =CH). Analyse: Gef.: C, 45.2; H, 6.3; N, 13.3; C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (214.30) ber.: C, 44.84; H, 6.59; N, 13.07%.

*(Allyloxy-dimethylsilyl)diazooessigsäure-ethylester (6e)*. Nach Kugelrohrdestillation des Rohöls (1.22 g) bei 70°C/0.002 Torr erhält man 0.95 g (42%) **6e**. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  0.32 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>), 1.21 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.13 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.13–4.18 (m, 2H, =CHCH<sub>2</sub>), 5.05, 5.19 (2 mc, jeweils 1H, CH<sub>2</sub>=), 5.85 (mc, 1H, =CH). Analyse: Gef.: C, 46.6; H, 7.0; N, 12.1; C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (228.32) ber.: C, 47.34; H, 7.06; N, 12.27%.

*(Allyloxy-diisopropylsilyl)diazooessigsäure-methylester (6f)*. Ausb.: 1.87 g (69%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz):  $\delta$  1.05, 1.07 (2 d, jeweils 6H, CHMe<sub>2</sub>), 1.28 (sept, 2H,

$CHMe_2$ ), 3.69 (s, 3H, OMe), 4.27 (mc, 2H,  $CH_2$ ), 5.07, 5.26 (2 mc, jeweils 1H,  $CH_2=$ ), 5.87 (mc, 1H, =CH). Analyse: Gef.: C, 53.2; H, 8.2; N, 10.3;  $C_{12}H_{22}N_2O_3Si$  (270.40) ber.: C, 53.30; H, 8.20; N, 10.36%.

*Diazo-[diisopropyl-(1-methyl-2-propenyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (6g)*. Ausb.: 2.42 g (85%).  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  1.08, 1.09 (2 d, jeweils 6H,  $CHMe_2$ ), 1.25 (d, 3H,  $CHMe$ ), 1.28 (sept, 2H,  $CHMe_2$ ), 3.72 (s, 3H, OMe), 4.45 (mc, 1H,  $CHMe$ ), 5.01, 5.15 (2 mc, jeweils 1H,  $CH_2=$ ), 5.84 (ddd, 1H, =CH). Analyse: Gef.: C, 55.2; H, 8.5; N, 9.6;  $C_{13}H_{24}N_2O_3Si$  (284.43) ber.: C, 54.90; H, 8.50; N, 9.84%.

*Diazo-[diisopropyl-(1,1-dimethyl-2-propenyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (6h)*. Ausb.: 2.24 g (75%).  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  1.00, 1.01 (2 d, jeweils 6H,  $CHMe_2$ ), 1.20 (sept, 2H,  $CHMe_2$ ), 1.29 (s, 6H,  $CMe_2$ ), 3.66 (s, 3H, OMe), 4.91, 5.08 (2 mc, jeweils 1H,  $CH_2=$ ), 5.89 (dd, 1H, =CH). Analyse: Gef.: C, 56.5; H, 8.8; N, 9.4;  $C_{14}H_{26}N_2O_3Si$  (298.46) ber.: C, 56.34; H, 8.78; N, 9.39%.

*Diazo-[diisopropyl-(2-methyl-2-propenyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (6i)*. Ausb.: 2.36 g (83%).  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  1.09, 1.10 (2 d, jeweils 6H,  $CHMe_2$ ), 1.32 (sept, 2H,  $CHMe_2$ ), 1.70 (s, 3H, 2-Me), 3.72 (s, 3H, OMe), 4.17 (s, 2H,  $OCH_2$ ), 4.82, 4.99 (2 s, jeweils 1H,  $CH_2=$ ). Analyse: Gef.: C, 55.2; H, 8.6; N, 9.6;  $C_{13}H_{24}N_2O_3Si$  (284.43) ber.: C, 54.90; H, 8.50; N, 9.85%.

*[(E)- und (Z)-2-Butenyloxy]-diisopropylsilyl]-diazoessigsäure-methylester (6j)*. Ausb.: 1.79 g (63%); Isomeregemisch (E)/(Z) = 93/7;  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  1.02, 1.03 (2 d,  $CHMe_2$ ), 1.24 (sept,  $CHMe_2$ ), 1.57 (d,  $MeCH=$ , Z-Isomer), 1.63 (d,  $MeCH=$ , E-Isomer), 3.66 (s, OMe), 4.16 (d,  $OCH_2$ , E-Isomer), 4.30 (d,  $OCH_2$ , Z-Isomer), 5.46–5.55 (m,  $MeCH=$ ), 5.55–5.65 (m, = $CHCH_2$ ). Analyse: Gef.: C, 54.8; H, 8.5; N, 9.6;  $C_{13}H_{24}N_2O_3Si$  (284.43) ber.: C, 54.90; H, 8.50; N, 9.85%.

*Diazo-[diisopropyl-(3-methyl-2-butenyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (6k)*. Ausb.: 1.97 g (66%).  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  = 1.08, 1.10 (2 d, jeweils 6H,  $CHMe_2$ ), 1.30 (sept, 2H,  $CHMe_2$ ), 1.64, 1.72 (2 s, jeweils 3H,  $Me_2C=$ ), 3.73 (s, 3H, OMe), 4.28 (d, 2H,  $OCH_2$ ), 5.31 (mc, 1H, = $CHCH_2$ ). Analyse: Gef.: C, 56.5; H, 8.9; N, 9.1;  $C_{14}H_{26}N_2O_3Si$  (298.45) ber.: C, 56.34; H, 8.78; N, 9.39%.

*[(3-Butenyloxy)-diisopropylsilyl]diazoessigsäure-methylester (6l)*. Ausb.: 2.70 g (95%).  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  1.08, 1.10 (2 d, jeweils 6H,  $CHMe_2$ ), 1.30 (sept, 2H,  $CHMe_2$ ), 2.29–2.34 (m, 2H, = $CH-CH_2$ ), 3.74 (s, 3H, OMe), 3.80 (t, 2H,  $OCH_2$ ). Analyse: Gef.: C, 55.0; H, 8.4; N, 9.3;  $C_{13}H_{24}N_2O_3Si$  (289.43) ber.: C, 54.90; H, 8.51; N, 9.85%.

*Diazo-[diisopropyl-(2-propinyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (6m)*. Ausb.: 1.80 g (67%).  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  1.10 (d, 12H,  $CHMe_2$ ), 1.33 (sept, 2H,  $CHMe_2$ ), 2.46 (s, 1H,  $HC\equiv$ ), 3.73 (s, 3H, OMe), 4.42 (s, 2H,  $OCH_2$ ). Analyse: Gef.: C, 53.1; H, 7.6; N, 10.5;  $C_{12}H_{20}N_2O_3Si$  (268.39) ber.: C, 53.70; H, 7.51; N, 10.44%.

*Diazo-[diisopropyl-(1-methyl-2-propinyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (6n)*. Ausb.: 2.32 g (82%).  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  1.03, 1.05 (2 d, jeweils 6H,  $CHMe_2$ ), 1.28 (sept, 2H,  $CHMe_2$ ), 1.39 (d, 3H,  $CHMe$ ), 2.38 (s, 1H,  $HC\equiv$ ), 3.67 (s, 3H, OMe), 4.61 (q, 1H, OCH). Analyse: Gef.: C, 54.9; H, 7.85; N, 9.7;  $C_{13}H_{22}N_2O_3Si$  (282.41) ber.: C, 55.29; H, 7.85; N, 9.92%.

*Diazo-[diisopropyl-(1,1-dimethyl-2-propinyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (6o)*. Ausb.: 2.16 g (73%).  $^1H$ -NMR (400 MHz):  $\delta$  1.09, 1.10 (2 d, jeweils 6H,  $CHMe_2$ ), 1.39 (sept, 2H,  $CHMe_2$ ), 1.53 (s, 6H,  $CMe_2$ ), 2.49 (s, 1H,  $HC\equiv$ ), 3.73 (s, 3H, OMe). Analyse: Gef.: C, 56.4; H, 8.2; N, 9.5;  $C_{14}H_{24}N_2O_3Si$  (296.44) ber.: C, 56.72; H, 8.16; N, 9.45%.



*[(2-Butinyloxy)-diisopropyl-silyl]-diazooessigsäure-methylester (6p)*. Ausb. 2.30 g (81%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz) δ 1.10 (d, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.33 (sept, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 1.85 (s, 3H, MeC≡), 3.74 (s, 3H, OMe), 4.39 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 55.5; H, 7.9; N, 9.4; C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (282.42) ber.: C, 55.29; H, 7.85; N, 9.92%.

*[Di-(t-butyl)-(2-propinyloxy)-silyl]-diazooessigsäure-methylester (6q)*. Nach Kugelrohrdestillation bei 141°C/0.003 Torr erhält man 1.45 g (49%) Produkt. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz) δ 1.12 (s, 18H, CMe<sub>3</sub>), 2.43 (s, 1H, HC≡), 3.75 (s, 3H, OMe), 4.52 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 56.9; H, 8.2; N, 9.4; C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (296.44) ber.: C, 56.72; H, 8.16; N, 9.45%.

*Diazo-[diisopropyl-(1-methylvinyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (7a)*

Zu einer Lösung von Diisopropylsilyl-bis(trifluormethansulfonat) (4.12 g, 2.93 ml, 10 mmol) in Benzol (40 ml) tropft man bei 10°C die Lösung von Diazoessigsäure-methylester (**2a**, 1.00 g, 10 mmol) und Triethylamin (1.01 g, 1.38 ml, 10 mmol) in Benzol (5 ml). Man rührt 30 min bei 10°C und 3 h bei Raumtemperatur, kühlt auf 10°C ab und fügt eine Lösung von Aceton (0.58 g, 0.73 ml, 10 mmol) und Triethylamin (10 mmol) in Benzol (5 ml) tropfenweise hinzu. Nach 30 min bei 10°C und 3 h bei Raumtemperatur pipettiert man vom abgeschiedenen öligen Triethylammonium-trifluormethansulfonat ab und extrahiert diese Phase noch mit Benzol (3 × 5 ml). Die vereinigten Lösung ergeben nach Eindampfen bei 20°C/0.003 Torr ein Öl, aus dem nach einer Kugelrohrdestillation bei 100°C/0.003 Torr 1.64 g (61%) des Produkts erhalten werden. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ 1.08 und 1.17 (12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.20–1.58 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 1.83 (s, 3H, =CMe), 3.73 (s, 3H, OMe), 4.08 und 4.12 (jeweils breites s, 2H, =CH<sub>2</sub>). Analyse: Gef.: C, 54.2; H, 8.4; N, 9.5; C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (270.40) ber.: C, 53.30; H, 8.20; N, 10.36%.

*Diazo-[diisopropyl-(1-phenylvinyloxy)-silyl]essigsäure-methylester (7b)*

Die Synthese wird analog zu der von **7a** durchgeführt, wobei Aceton durch Acetophenon (1.20 g, 1.17 ml, 10 mmol) ersetzt wird. Nach Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.003 Torr erhält man 1.64 g (49%) Produkt. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): δ 1.12 und 1.17 (jeweils d, 12H, CHMe<sub>2</sub>), 1.20–1.63 (m, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.68 (s, 3H, OMe), 4.50 und 4.88 (2 d, |<sup>2</sup>J| = 2.3 Hz, CH<sub>2</sub>=), 7.20–7.38 und 7.50–7.77 (m, 5H, Phenyl). Analyse: Gef.: C, 59.5; H, 7.3; N, 8.8; C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si (332.48) ber.: C, 61.41; H, 7.28; N, 8.43%.

*Dialkylsilyl-bis(diazoketone) (9a–j)*

Zu einer Lösung von Diazomethylketon **8a–e** (10 mmol) und Ethyldiisopropylamin (1.29 g, 1.74 ml, 10 mmol) in Ether (50 ml) tropft man bei 0°C (für **8a + 1a** bei –20°C) das Dialkylsilyl-bis(triflat) **1a–c** (5 mmol). Man rührt noch 3–5 h bei derselben Temperatur, filtriert das abgeschiedene Ethyldiisopropylammonium-triflat (ca. 10 mmol) ab und erhält so etherische Lösungen von **9a–j**. In Ether gelöstes **9a** zersetzt sich schon bei ≥ –10°C unter N<sub>2</sub>-Abspaltung, wobei ein in Aceton lösliches braunes Polymer entsteht. Für **9d,f–j** erfolgt die Zersetzung langsam bei Raumtemperatur, während **9b,c** und **e** unter diesen Bedingungen tagelang stabil sind. Beim Entfernen des Lösungsmittels erfolgt in allen Fällen unter N<sub>2</sub>-Abspaltung und Wärmeentwicklung eine Zersetzung zu untrennbaren Gemischen, die vermutlich oligomere bzw. polymere Produkte enthalten.

*1,5,6,10-Tetra-(t-butyl)-3,3,8,8-tetra(isopropyl)-cyclobuta[1,2-e:3,4-e']bis[1,3,2]dioxasilepin (10b)*

Zu einer Lösung von **8c** (0.88 g, 7.1 mmol) und Ethyldiisopropylamin (0.91 g, 1.23 ml, 7.1 mmol) in Ether (40 ml) tropft man bei 0°C **1b** (1.55 g, 3.5 mmol). Man läßt noch 4 h im Eisbad rühren, filtriert Ethyldiisopropylammonium-triflat ab, ersetzt das Solvens durch Benzol (10 ml) und tropft diese Lösung aus einem kühlbaren Tropftrichter (0°C) zum Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex ( $\text{CuO}_3\text{SCF}_3 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ , [23]) (0.15 g, 0.6 mmol, 17 Molproz.) in Benzol (10 ml). Man läßt 12 h rühren, wobei sich 60 ml (39% der theoretischen Menge) an  $\text{N}_2$  entwickeln. Das Solvens wird bei 15 Torr entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (40 g Kieselgel, Eluieren mit Petrolether) aufgetrennt. Man erhält so **10b** (0.096 g, 9%) als farblosen Feststoff vom Schmp. 165°C. IR (KBr): 2940, 1585  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90 MHz):  $\delta$  1.17–1.35 (28H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.40 (36H,  $\text{CMe}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  13.1 ( $\text{CHMe}_2$ ), 17.4 ( $\text{CHMe}_2$ ), 29.0 ( $\text{CMe}_3$ ), 37.7 ( $\text{CMe}_3$ ), 121.6 (C-Vierring), 146.0 (C-1,5,6,10). Analyse: Gef.: C, 69.8; H, 10.3;  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Si}_2$  (617.1) ber.: C, 70.07; H, 10.45%.

Zersetzt man die etherische Lösung der wie vorstehend aus **8c** und **1b** hergestellten Diazoverbindung mit Palladium(II)acetat (10 Molproz., 14 h), so läßt sich **10b** in 5% Ausb. isolieren.

*4-[Di-(t-butyl)-hydroxysilyloxy]-5-(2,2-dimethyl-1-oxopropyl)-1H-pyrazol (12)*

Zur auf 0°C gekühlten Lösung von **8c** (0.81 g, 6.4 mmol) und Ethyldiisopropylamin (1.12 ml, 6.4 mmol) in Ether (25 ml) tropft man **1c** (1.41 g, 3.2 mmol). Man rührt noch 5 h bei dieser Temperatur, filtriert das ausgefallene Ethyldiisopropylammonium-triflat (0.89 g, 3.2 mmol) ab und entfernt das Solvens bei 0.1 Torr. Der Rückstand zersetzt sich noch im Vakuum unter  $\text{N}_2$ -Verlust und Wärmeentwicklung. Nach Säulenchromatographie (50 g Kieselgel, Ether/Petrolether (1/1)) erhält man **12** als farblose Kristalle vom Schmp. 162°C (Ether/Petrolether); Ausb. 0.31 g (34% bezogen auf **1c**). IR (KBr): 3300 (br, OH, NH), 1640 (C=O), 1535  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz):  $\delta$  1.10 (18H, Si- $\text{CMe}_3$ ), 1.37 (9H,  $\text{CMe}_3$ ), 7.57 ((1H, 3-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz):  $\delta$  20.8 (Si-C), 26.0 (CO- $\text{CMe}_3$ ), 27.4 (Si- $\text{CMe}_3$ ), 43.3 (CO- $\text{CMe}_3$ ), 127.5 (C-3), 127.6, 140.5, 199.3 (C=O). Analyse: Gef.: C, 58.7; H, 9.3; N, 8.6;  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$  (326.5) ber.: C, 58.86; H, 9.26; N, 8.58%.

*5-[(1-Adamantyl)carbonyl]-1-{(E)-2-(1-adamantyl)-2-[di-(t-butyl)-hydroxysilyloxy]vinyl}-1H-tetrazol (14)*

Zur auf 0°C gekühlten Lösung von **8e** (1.00 g, 4.87 mmol) und Ethyldiisopropylamin (0.61 g, 0.84 ml, 4.87 mmol) in Ether (25 ml) gibt man [Di-(t-butyl)-silyl]bis(trifluormethansulfonat) (1.07 g, 2.43 mmol). Man rührt 3 h bei 0°C, dann 12 h bei Raumtemperatur, filtriert das ausgefallene Ethyldiisopropylammonium-triflat ab (1.09 g, 80%) und entfernt das Solvens bei 20°C/0.04 Torr. Der feste Rückstand wird an Kieselgel (30 g) chromatographiert, wobei zunächst mit Ether/Petrolether (2/8) unpolare Beiprodukte entfernt werden. Danach wird das Produkt mit Chloroform eluiert und zur weiteren Reinigung anschließend mit Petrolether (2 × 10 ml) gewaschen; Ausbeute 0.41 g (30%). IR (KBr): 3340 (br, OH), 1685 (C=O), 1630  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz):  $\delta$  1.14 (s, 18H,  $\text{CMe}_3$ ), 1.54–2.17

(m, 30H, Adamantyl), 2.80 (s, 1H, OH), 6.60 (s, 1H, =CH).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz):  $\delta$  20.9 (CMe<sub>3</sub>), 27.4 (CMe<sub>3</sub>), 27.7 (d), 28.0 (d), 36.34 (t), 36.42 (t), 37.5 (t), 38.9 (t), 40.9 (s), 48.0 (s), 101.9 (=CH), 150.6 (=C-O), 164.7 (C-5), 195.9 (C=O). Analyse: Gef.: C, 67.2; H, 8.8; N, 9.3; C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Si (566.9) ber.: C, 67.80; H, 8.89; N, 9.88%.

#### Kristallstrukturanalyse von 12

*Kristalldaten.* C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a$  11.573(5),  $b$  11.800(2),  $c$  14.043(4) Å,  $\beta$  99.69(3)°;  $Z$  = 4,  $D_x$  1.15 g cm<sup>-3</sup>; Kristallgröße 0.55 × 0.30 × 0.30 mm.

*Datensammlung.* Im Bereich  $2.0 \leq \theta \leq 22.0^\circ$  wurden 2315 unabhängige Reflexe gemessen (Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4, monochromatisierte Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\omega/2\theta$ -Scan, Reflexbreite  $0.85 + 0.35(\tan \theta)^\circ$ ). Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $\mu = 1.32 \text{ cm}^{-1}$ ).

*Strukturlösung und -verfeinerung.* Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit einer Full-matrix-Least-squares-Methode verfeinert. Die H-Atome wurden in einer  $\Delta F$ -Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.0383$ ,  $R_w = (\sum \Delta^2 F / \sum F_o^2)^{1/2} = 0.0392$  (1805 Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ ), 319 Variable, Shift/Error-Verhältnis  $\leq 0.42$ , Restelektronendichte  $\leq 0.15 \text{ e \AA}^{-3}$  [24\*,25\*].

#### Kristallstrukturanalyse von 14

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Verdampfen einer Lösung von 14 in Dichlormethan/Ether erhalten. Dabei entsteht ein Dichlormethan-Solvat. Analyse: Gef.: C, 62.6; H, 8.2; N, 8.7; C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Si · 0.65CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ber.: C, 63.04; H, 8.31; N, 9.01%.

*Kristalldaten.* Triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a$  12.255(3),  $b$  13.116(4),  $c$  11.180(5) Å,  $\alpha$  100.59(3),  $\beta$  93.09(3),  $\gamma$  86.47(2)°;  $Z$  = 2,  $D_x$  1.16 g cm<sup>-3</sup>; Kristallgröße 0.40 × 0.25 × 0.45 mm.

*Datensammlung.* Im Bereich  $2.0 \leq \theta \leq 20.5^\circ$  wurden 3505 unabhängige Reflexe gemessen (Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4, monochromatisierte Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\omega/2\theta$ -Scan, Reflexbreite  $1.00 + 0.35(\tan \theta)^\circ$ ). Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $\mu = 1.75 \text{ cm}^{-1}$ ). Die an drei Kontrollreflexen beobachtete Intensitätsabnahme (bis zu 15%, vermutlich durch Verdampfen von Solvatmolekülen) wurde anisotrop korrigiert.

*Strukturlösung und -verfeinerung.* Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit einer Full-matrix-Least-squares-Methode verfeinert. Die H-Atome H(2) und H(O2) wurden in einer  $\Delta F$ -Synthese lokalisiert und ihre Lageparameter wurden verfeinert; die übrigen H-Atome wurden berechnet und mit  $B = 7.0 \text{ \AA}^2$  in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.093$ ,  $R_w = (\sum \Delta^2 F / \sum F_o^2)^{1/2} = 0.112$  (2160 Reflexe mit  $I > 2.2\sigma(I)$ ), 398 Variable, Shift/Error-Verhältnis  $\leq 0.40$ ). In der Nähe der beiden Chloratome wurde eine Restelektronendichte von 0.39–1.10 e  $\text{\AA}^{-3}$  gefunden, die vermutlich auf eine geringfügige statische Fehlordnung der Chloratome zurückgeht (vergleiche dazu auch die stark anisotropen Schwingungsamplituden sowie die gefundenen viel zu kurzen C-Cl-Abstände) [24\*,25\*].

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 Übersichtsartikel: (a) H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H.H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, T. Oesterle, W. Steppan, W. West und G. Simchen, *Synthesis*, (1982) 1; (b) M.D. Mizhiritskii und Yu.A. Yuzhelevskii, *Russ. Chem. Rev.*, 56 (1987) 355.
- 2 E.J. Corey und P.B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 4871.
- 3 W. Uhlig und A. Tzschach, *Z. Chem.*, 28 (1988) 104.
- 4 W. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 588 (1990) 133.
- 5 K. Matyjaszewski und Y.L. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 7.
- 6 J.W. Gillard, R. Fortin, E.L. Grimm, M. Maillard, M. Tjepkema, M.A. Bernstein und R. Glaser, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 1145.
- 7 G. Maas und R. Brückmann, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 2801.
- 8 R. Brückmann und G. Maas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1782.
- 9 R. Brückmann, K. Schneider und G. Maas, *Tetrahedron*, 45 (1989) 5517.
- 10 K. Schneider, B. Daucher, A. Fronda und G. Maas, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 589.
- 11 G. Maas und A. Fronda, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 229.
- 12 A. Fronda und G. Maas, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1750; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1663.
- 13 U. Schöllkopf, D. Hoppe, M. Rieber und V. Jacobi, *Liebigs Ann. Chem.*, 730 (1969) 1.
- 14 R. Munschauer und G. Maas, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 312; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 306.
- 15 G. Maas, H. Gümbel, G. Weise und M. Regitz, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2105.
- 16 Zur Solvolyse von 1-Oxa-2-sila-3-cyclobutenen siehe: (a) A. Sekiguchi und W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1486; (b) K. Schneider, B. Daucher, A. Fronda und G. Maas, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 589.
- 17 G. Zinner, G. Beck, W.P. Fehlhammer und N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 23. Offenbar geht das aus der Cycloaddition resultierende Tetrazol noch eine spontane Folgereaktion ein.
- 18 (a) F. Brisse, D. Thoraval und T.H. Chan, *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 739; (b) R.E. Babston, V. Lynch und C.S. Wilcox, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 447.
- 19 N.H. Buttrus, C. Eaborn, P.B. Hitchcock und A.K. Saxena, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) 291.
- 20 N.E. Searle, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, (1963) 424.
- 21 F. Arndt und J. Amende, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 61 (1928) 1122.
- 22 M. Regitz und F. Menz, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2622.
- 23 R.G. Salomon und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3300.
- 24 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55450, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 25 Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SPD (Enraf-Nonius, Delft, Holland) durchgeführt.