

# Kondensationen von Silylhydrazinen und Estern zu Silylhydrazonen und Pyrazolen

Henning Witte-Abel, Christian Drost, Uwe Klingebiel\*, Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen, Germany

Eingegangen am 18 März 1998

## Abstract

Acetoacetic- and 4-oxopentanoic-acid-ethylester-*N*-tri(organyl)silylhydrazones (**1–4**),  $R_2R'Si-NH-N=CMe-(CH_2)_n-COOEt$ ; **1**:  $R = CMe_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ,  $n = 1$ ; **2**:  $R = CMe_3$ ,  $R' = Me$ ,  $n = 1$ ; **3**:  $R = CHMe_2$ ,  $R' = CMe_3$ ,  $n = 1$ ; **4**:  $R = CMe_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ,  $n = 2$ ) are obtained as *cis/trans* isomers by condensation of tri(organyl)silylhydrazines and acetoacetic (**1–3**)- or 4-oxopentanoic-acid-ethylesters (**4**). Heating **1–3** form ethanol and *O*-silylpyrazolones (**5–7**) by a 1,3-*N,O*-silyl group migration. Complex **7** reacts with  $ClSiMe_3$  in the presence of  $Et_3N$  in a substitution of the NH group to give 5-siloxy-3-methyl-2-trimethylsilyl-pyrazolone, **8**. In a molar ratio 2:1 the analogous reaction of **1** and  $Cl_2SiMe_2$  leads to the formation of the bis(5-siloxy-3-methyl)-1,2-diaza-3,5-cyclopentadienyl)dimethylsilane **9**. The crystal structures of **5** and **9** are reported.

## Zusammenfassung

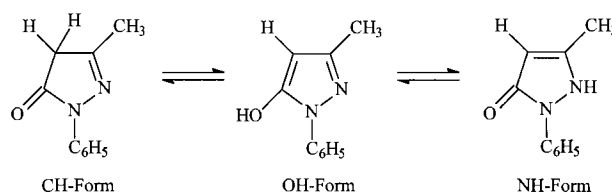
Acetessigsäure- und 4-Oxopentansäure-ethylester-*N*-triorganylsilyl-hydrazone (**1–4**),  $R_2R'Si-NH-N=CMe-(CH_2)_n-COOEt$ ; **1**:  $R = CMe_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ,  $n = 1$ ; **2**:  $R = CMe_3$ ,  $R' = Me$ ,  $n = 1$ ; **3**:  $R = CHMe_2$ ,  $R' = CMe_3$ ,  $n = 1$ ; **4**:  $R = CMe_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ,  $n = 2$ ) entstehen als *cis/trans*-Isomere in der Kondensation des Tri(organyl)silylhydrazines mit Acetessig- (**1–3**)- bzw. 4-Oxo-pentansäure-ethylester (**4**). **1–3** bilden beim Erhitzen Ethanol und in einer Silylgruppenwanderung *O*-Silylpyrazolone (**5–7**). Komplex **7** reagiert mit  $ClSiMe_3$  bei Anwesenheit von  $Et_3N$  unter Substitution der NH-Funktion zum 5-Siloxy-3-methyl-2-trimethylsilyl-pyrazolon, **8**. Im molaren Verhältnis 2:1 entsteht aus **1** und  $Cl_2SiMe_2$  in analoger Reaktion das Bis(5-siloxy-3-methyl)-1,2-diaza-3,5-cyclopentadienyl)dimethylsilan, **9**. Die Kristallstrukturen von **5** und **9** werden vorgestellt. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

**Keywords:** Silylhydrazones; *O*-Siloxy-pyrazolones; Silyl group migration; Bis(1,2-diaza-3,5-cyclopentadienyl)silane

## 1. Einleitung

Pyrazolinone entstehen durch cyclisierende Kondensation von Hydrazinderivaten mit  $\beta$ -Ketoessigsäureestern, z.B. erhält man aus Phenylhydrazin und Acetessigsäure unter Wasser- und Alkoholabspaltung das 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolinon [1]. Pyrazolinone sind Ausgangsstoffe für Farbstoffe (z.B. Pyrazolonblau)

und wichtiger Arzneimittel (z.B. Phenanzon). Sie können in drei tautomeren Formen auftreten [1]. In unpolaren Lösungsmitteln liegt die CH-Form vor, während in Wasser beim 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolinon 90% der NH-Form mit 10% der OH-Form in einem Gleichgewicht stehen [1].



\* Korrespondenzautor. Tel.: +49-551-393052; fax: +49-551-393373.

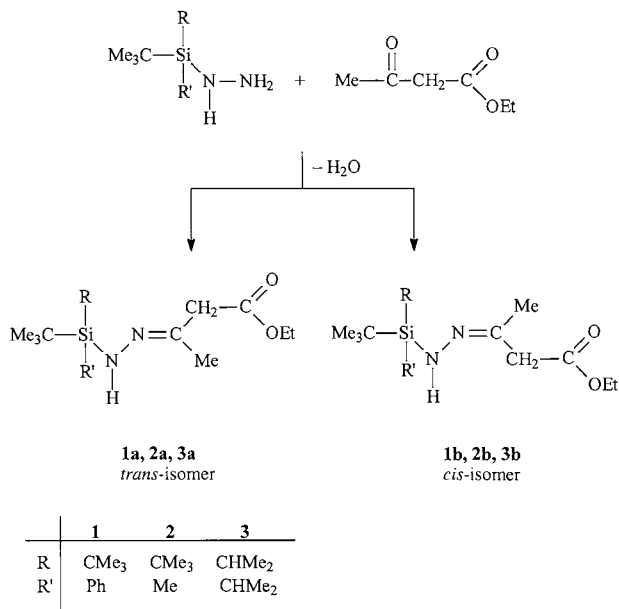
E-mail address: uklinge@gwdg.de (U. Klingebiel)

Wir untersuchen seit einigen Jahren Reaktionen von Hydrazonen mit Halogensilanen und isolierten acyclische und cyclische Siliciumderivate der Organylhydrazone [2]. Die Synthese von Monosilylhydrazinen führte vor kurzem in Kondensationsreaktionen mit Ketonen und Aldehyden zu Silylhydrazonen, z.B. zur Darstellung stabiler *N*-Silylformaldehydhydrazone [3]. Die Anwesenheit von Wasser beeinträchtigte die Bildung der Silylhydrazone nicht. Dies veranlaßte uns, Kondensationsreaktionen der Monosilylhydrazine mit Ketonen durchzuführen. Erste Resultate dieser Chemie stellen wir im Rahmen dieser Arbeit vor.

## 2. 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Silylhydrazone

Analog organisch substituierter Hydrazine reagieren Monosilylhydrazine mit Acetessigsäureethylester unter Wasserabspaltung; es entstehen Silylhydrazone (**1–3**).

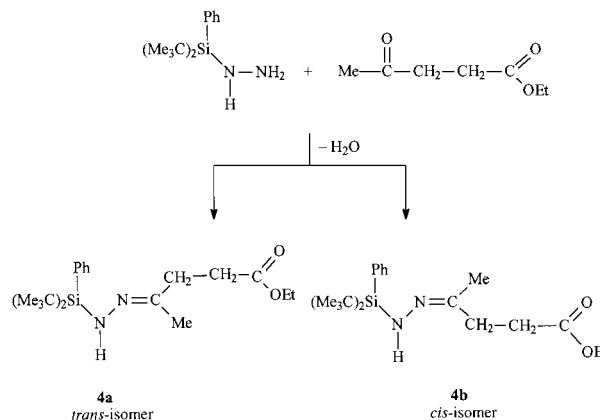


Die Silylhydrazone **1–3** sind unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Die Spaltung der Si–N-Bindung durch einen nucleophilen Angriff des bei der Reaktion gebildeten Wassers wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen (siedendes *n*-Hexan) nicht beobachtet. Die Hydrazone entstehen als cis/trans-Isomergemische (**1a:1b** = 2,7:1; **2a:2b** = 4,4:1; **3a:3b** = 2,5:1). Aus sterischen Gründen ist das trans-Konformere begünstigt.

Die Gemische lassen sich destillativ nicht trennen. Die Signale in den NMR-Spektren erlauben dennoch eine eindeutige Zuordnung. Entscheidendes Kriterium ist hierbei die <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung der Methylgruppe, die am Hydrazon-Kohlenstoffatom gebunden

ist. Befindet sich diese Methylgruppe in trans-Stellung, so tritt sie im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 10–15 ppm zu höherem Feld verschoben in Resonanz als eine Methylgruppe in cis-Position (s. Tabelle 1).

Am Beispiel der Umsetzung des Di-*tert*-butylphenylhydrazins mit 4-Oxovaleriansäureethylester konnten wir zeigen, daß auch länger-kettige Ester mit Silylhydrazinen Kondensationsverbindungen bilden.



Das Isomerenverhältnis **4a:4b** beträgt 6:1.

### 2.2. O-Silylpyrazolone

Phenylhydrazone, die in Reaktionen des Phenylhydrazins mit Acetessigsäureestern erhalten werden, kondensieren oberhalb 100°C zu fünf-gliedrigen Heterocyclen, den Pyrazolonen, in der CH-Form. Die isomeren Gemische der Silylhydrazone **1–3** kondensieren intramolekular zu Ethanol und den O-Silylpyrazolonen **5–7**.

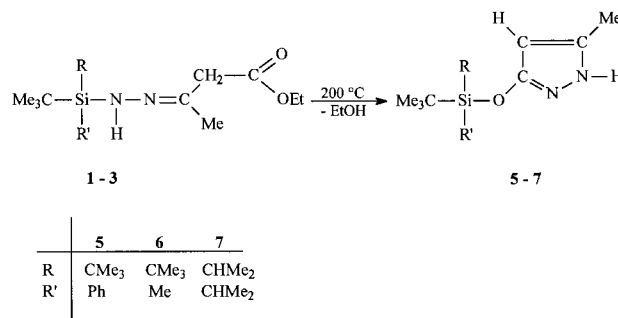
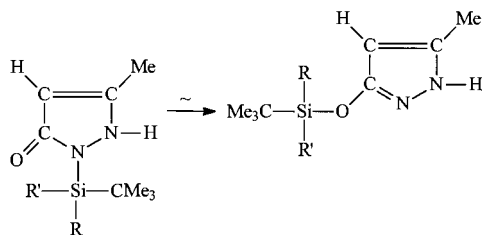


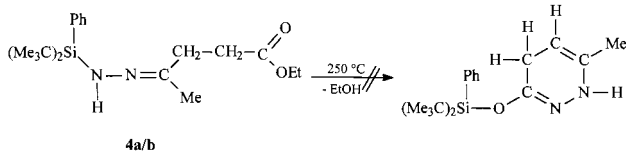
Tabelle 1  
<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Methylgruppen am Hydrazon-Kohlenstoffatom

	1a	2a	3a
$\delta$ <sup>13</sup> C (Me <sub>trans</sub> ) (ppm)	12.44	12.58	12.28
$\delta$ <sup>13</sup> C (Me <sub>cis</sub> ) (ppm)	24.48	24.26	24.41

Komplexe **5–7** sind luft- und hydrolysebeständige Feststoffe. Sie kristallisieren nach der Destillation. Im Gegensatz zu den Phenylverbindungen wird die CH-Form der Silylpyrazolone nicht isoliert.



Thermisch angeregt erfolgt eine 1,3-Silylgruppenwanderung vom Stickstoffatom zum Carbonylsauerstoff. In acyclischen Systemen führte das Bestreben der Silylgruppen zum elektronegativsten Atom im Molekül zu wandern zur Synthese von Ketiminen [4], Silenen [5] und Phosphenen [6]. Komplexe **1–3** sind die ersten *O*-Silylsubstituierten Pyrazolone, die aus Monosilylhydrazinen erhalten wurden. Die tautomere Form mit einer NH-Funktionalität ist bislang bei Silylpyrazolonen einzigartig. Versuche, die Hydrazone **4a** und **4b** unter Alkoholabspaltung zu cyclisieren, blieben bis 250°C erfolglos. Ein Grund hierfür kann die fehlende Aromatizität des sechsgliedrigen Heterocyclus und der somit ausbleibende Energiegewinn sein.



### 2.3. Kristallstruktur des *O*-Silylpyrazolons **5**

Komplex **5** kristallisiert aus *n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form farbloser Einkristalle (Abb. 1).

Die interatomaren Abstände im Pyrazolonring liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, was für die Aromatizität des Systems spricht. Der Pyrazolonring ist mit einer Winkelsumme von 540° planar. Die Winkel an C(3) und N(2) sind mit 112.73 bzw. 112.74° etwas aufgeweitet. Dagegen sind die Winkel an N(1), C(2) und C(1) mit 103.15, 104.73 bzw. 106.63° etwas verkleinert. Der Si–O-Abstand beträgt 166.26 pm und der Winkel am Sauerstoff 135.51° (Tabelle 2).

### 2.4. Substitution an *O*-Silylpyrazolonen

Das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom der Pyrazolone **1–3** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Chemische Verschiebung im Bereich von  $\delta = 9–10$  ppm. Daraus leitet sich eine deutliche Acidität ab. Es ist daher möglich, Substitutionsreaktionen an diesem Stickstoffatom durchzuführen. Wird **3** mit Chlortrimethylsilan in

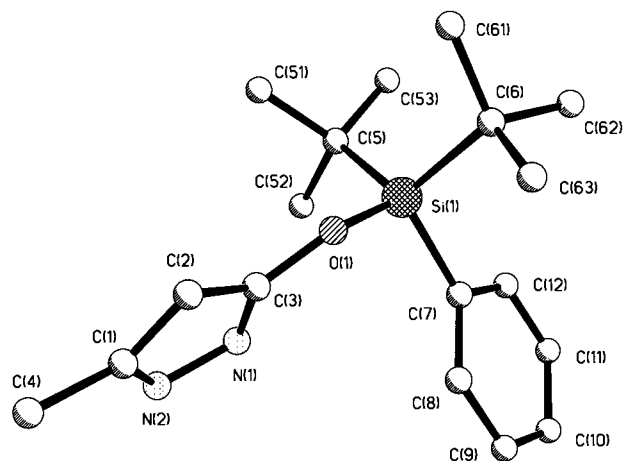


Abb. 1. Kristallstruktur des *O*-Silylpyrazolons **5**, ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): Si(1)–O(1) 166.26(10), Si(1)–C(7) 188.0(2), Si(1)–C(6) 190.2(2), Si(1)–C(5) 190.5(2), O(1)–C(3) 135.4(2), N(2)–C(1) 134.4(2), N(2)–N(1) 137.4(2), N(1)–C(3) 132.3(2), C(1)–C(2) 137.1(2), C(2)–C(3) 140.0(2); C(3)–O(1)–Si(1) 135.51(9), C(1)–N(2)–N(1) 112.74(12), C(3)–N(1)–N(2) 103.15(12), N(2)–C(1)–C(2) 106.63(13), C(1)–C(2)–C(3) 104.73(13), N(1)–C(3)–C(2) 112.73(13).

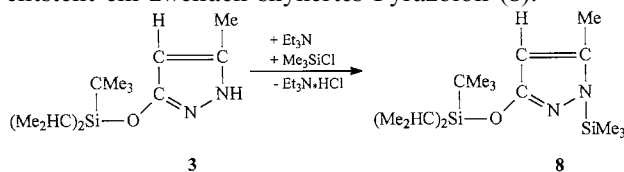
Tabelle 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **5**<sup>a</sup>

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Si(1)	3694(1)	3737(1)	2581(1)	21(1)
O(1)	4167(1)	3035(1)	1425(1)	27(1)
N(2)	1374(2)	3456(2)	–303(1)	29(1)
N(1)	1725(2)	3856(2)	573(1)	31(1)
C(1)	2698(2)	2403(2)	–749(1)	26(1)
C(2)	3981(2)	2047(2)	–135(1)	25(1)
C(3)	3308(2)	2980(2)	661(1)	24(1)
C(4)	2622(2)	1866(2)	–1751(2)	40(1)
C(5)	2395(2)	2756(2)	3633(1)	30(1)
C(51)	2923(3)	1055(2)	3499(2)	44(1)
C(52)	568(2)	3650(2)	3410(2)	45(1)
C(53)	2553(2)	2705(2)	4856(1)	38(1)
C(6)	5829(2)	3259(2)	2978(1)	24(1)
C(61)	6770(2)	1490(2)	3398(1)	37(1)
C(62)	5751(2)	4114(2)	3876(2)	39(1)
C(63)	6806(2)	3819(2)	1923(1)	39(1)
C(7)	2583(2)	5936(2)	2222(1)	25(1)
C(8)	2503(2)	6769(2)	1110(1)	31(1)
C(9)	1769(2)	8403(2)	834(2)	41(1)
C(10)	1111(2)	9243(2)	1669(2)	44(1)
C(11)	1171(2)	8449(2)	2776(2)	43(1)
C(12)	1888(2)	6821(2)	3050(1)	35(1)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Gegenwart von Triethylamin als Säurefänger umgesetzt, entsteht ein zweifach silyliertes Pyrazolon (**8**).



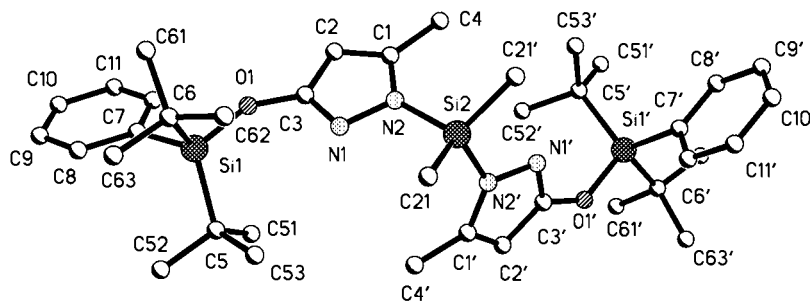
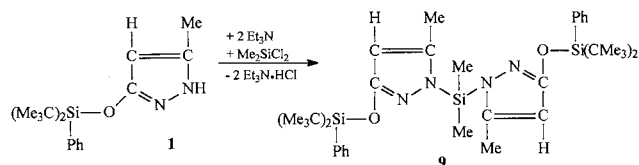


Abb. 2. Röntgenstruktur der Verbindung **9**, ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ): Si(2)–O(1) 166.3(2), N(1)–C(3) 131.5(3), O(1)–C(3) 134.3(3), C(1)–C(2) 135.5(4), C(1)–N(2) 136.9(4), N(1)–N(2) 139.7(3), C(2)–C(3) 139.7(4), C(1)–C(4) 150.0(4), Si(2)–N(2) 176.2(2); C(3)–N(1)–N(2) 104.3(2), C(1)–C(2)–C(3) 105.2(2), C(2)–C(1)–N(2) 107.8(2), N(2)–Si(2)–N(2') 107.92(11), C(1)–N(2)–N(1) 109.9(2), N(1)–C(3)–C(2) 112.8(2), N(1)–N(2)–Si(2) 117.0(2), N(2)–C(1)–C(4) 123.4(3), O(1)–C(3)–C(2) 123.5(2), N(1)–C(3)–C(2) 112.8(2), C(2)–C(1)–C(4) 128.7(3), C(1)–N(2)–Si(2) 132.9(2), C(3)–O(1)–Si(1) 138.7(2).

Dichlormethylsilan reagiert mit zwei Äquivalenten von **1** zum 1,2-Diaza-3,5-cyclopentadienyl-dimethylsilan, **9**.



Komplex **9** ist das erste Silan, das zweifach durch *O*-Silylpyrazolone substituiert ist. Farblose Einkristalle können aus *n*-Hexan erhalten werden.

### 2.5. Kristallstruktur von **9**

Komplex **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Si(2)-Atom bildet das kristallographische Inversionszentrum des Moleküls. Der Si(2)–N(2)-Abstand liegt bei 176.2 pm. Der Winkel N(2)–Si(2)–N(2') beträgt 107.92 $^{\circ}$  und entspricht damit dem Tetraederwinkel. Etwas größer als ein Tetraederwinkel ist C(21)–Si(2)–C(21') mit 112.6 $^{\circ}$ . Die Pyrazoloneinheiten sind planar und aufgrund der Atomabstände, die zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen, aromatisch. Der Si(1)–O(1)-Abstand beträgt 166.6 pm und ist damit gegenüber dem in **1** (166.3 pm) kaum verändert (Abb. 2, Tabelle 3).

## 3. 3. Experimenteller Teil

MS: CH-5 Spektrometer Varian. NMR-Spektren: 30%ige Lösungen in  $\text{CDCl}_3$ ; TMS int.,  $\text{MeNO}_2$  ext.:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren: 250 MHz Spektrometer,  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren: 400 MHz Spektrometer. C, H, N-Elementaranalysen bestätigen die Reinheit der Verbindungen.

### 3.1. Verbindungen **1–4**

0.03 mol Di-*tert*-butylphenylsilylhydrazin (**1**, **4**), 0.03 mol Di-*tert*-butylmethylsilylhydrazin (**2**) bzw. 0.03 mol *tert*-Butyldiisopropylsilylhydrazin (**3**) werden in 100 ml *n*-Hexan gelöst und langsam bei Raumtemp. mit 0.03 mol Acetessigsäureethylester (**1–3**) bzw. mit 0.03 mol 4-Oxavaleriansäureethylester (**4**) versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemp. wird die wäßrige Phase abgetrennt. Komplexe **1–4** werden als Isomerengemische durch Destillation im Ölpumpenvakuum erhalten.

#### 3.1.1. *trans*-Acetessigsäureethylester-*N*-(di-*tert*-butylphenylsilyl)hydrazon (**1a**)

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$  (362.59). Ausbeute: 55%. Sdp. 138 $^{\circ}\text{C}/0.01$  mbar. MS (FI):  $m/z$  (%) 362(100)  $[\text{M}]^+$ ; NMR:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  0.91 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ , t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3 H), 1.16 ( $\text{CMe}_3$ , 18 H), 1.50 (N=C–Me, 3 H), 3.09 (N=C– $\text{CH}_2$ , 2 H), 3.88 ( $\text{OCH}_2$ , q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 2 H), 5.28 (NH, 1 H), 7.2–7.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , m, 5 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  12.44 (N=C–Me), 14.17 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 20.58 ( $\text{CMe}_3$ ), 29.09 ( $\text{CMe}_3$ ), 44.56 (N=C– $\text{CH}_2$ ), 60.29 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 127.70 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 129.24 [Ph (C-1/C-4)], 135.75 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 135.89 [Ph (C-1/C-4)], 138.62 (N=C), 170.35 (C=O);  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  –2.37.

#### 3.1.2. *cis*-Acetessigsäureethylester-*N*-(di-*tert*-butylphenylsilyl)hydrazon (**1b**)

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$  (362.59). Ausbeute: 20%.  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  0.91 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ , t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 3 H), 1.21 [ $\text{CMe}_3$ ]<sub>2</sub>, 18 H], 1.88 (N=C–Me, 3 H), 2.91 (N=C– $\text{CH}_2$ , 2 H), 3.88 ( $\text{OCH}_2$ , q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 2 H), 6.13 (NH, 1 H), 7.2–7.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , m, 5 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  14.11 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 20.59 [ $\text{CMe}_3$ ]<sub>2</sub>, 24.48 (N=C–Me), 29.07 [ $\text{CMe}_3$ ]<sub>2</sub>, 36.00 (N=C– $\text{CH}_2$ ), 61.02 ( $\text{OCH}_2\text{Me}$ ), 127.68 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 129.18 [Ph (C-1/C-4)], 135.77 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 135.89 [Ph (C-1/C-4)], 136.47 (N=C), 168.36 (C=O);  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta$  –2.15.

### 3.1.3. *trans*-Acetessigsäureethylester-*N*-(*di-tert*-butylmethylsilyl)hydrazon (**2a**)

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (300.52). Ausbeute: 64%. Sdp. 80°C/0.01 mbar. MS (EI): *m/z* (%) 300(9) [M]<sup>+</sup>, 243(100) [M–CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.09 (SiMe, 3 H), 1.00 [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 18 H], 1.24 (OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3 H), 1.74 (N=C–Me, 3 H), 3.20 (N=C–CH<sub>2</sub>, 2 H), 4.12

(OCH<sub>2</sub>Me, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 5.04 (NH, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ –8.65 (SiMe), 12.58 (N=C–Me), 14.11 (OCH<sub>2</sub>Me); 20.09 (CMe<sub>3</sub>), 28.14 (CMe<sub>3</sub>), 44.62 (N=C–CH<sub>2</sub>), 60.43 (OCH<sub>2</sub>Me), 136.89 (N=C), 171.07 (C=O); <sup>29</sup>Si-NMR: δ 8.78.

Tabelle 3

Atomkoordinaten (×10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>–1</sup>) für **9**<sup>a</sup>

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Si(1)	2550(1)	1856(1)	8771(1)	27(1)
Si(1)	7660(1)	7658(1)	5512(1)	32(1)
O(1')	1905(2)	2682(1)	8114(1)	37(1)
O(1)	8072(2)	6707(2)	6117(1)	44(1)
N(1)	6061(3)	6579(2)	7041(1)	40(1)
N(1')	2926(2)	4239(2)	8311(1)	35(1)
C(1')	2442(3)	4977(2)	7167(2)	34(1)
C(1)	7199(3)	5324(2)	7758(2)	44(1)
Si(2)	4099(1)	6078(1)	8195(1)	40(1)
N(2')	3038(2)	5115(2)	7861(1)	33(1)
C(2')	1929(3)	4030(2)	7163(2)	33(1)
N(2)	5896(3)	5965(2)	7687(1)	36(1)
C(2)	8210(3)	5527(2)	7176(2)	41(1)
C(3)	7452(3)	6301(2)	6754(1)	32(1)
C(3')	2254(3)	3619(2)	7880(1)	30(1)
C(4')	2398(4)	5780(2)	6557(2)	51(1)
C(4)	7385(4)	4547(3)	8383(2)	83(1)
C(5')	4721(3)	1637(2)	8655(1)	31(1)
C(5)	5766(3)	7532(2)	5078(2)	36(1)
C(6)	7913(3)	8899(2)	6022(2)	44(1)
C(6')	1477(3)	717(2)	8557(2)	35(1)
C(7)	9263(3)	7365(2)	4763(1)	31(1)
C(7')	1870(3)	2378(2)	9741(2)	38(1)
C(8)	9598(3)	8024(2)	4157(2)	39(1)
C(8')	2326(4)	1901(3)	10413(2)	53(1)
C(9)	10820(3)	7788(2)	3631(2)	42(1)
C(9')	1776(5)	2282(4)	11127(2)	83(1)
C(10)	11735(3)	6885(2)	3685(2)	45(1)
C(10')	740(6)	3134(4)	11177(3)	100(2)
C(11)	11432(3)	6216(2)	4272(2)	42(1)
C(11')	278(5)	3621(3)	10532(3)	90(2)
C(12)	10210(3)	6450(2)	4800(2)	34(1)
C(12')	829(4)	3248(2)	9818(2)	58(1)
C(21)	3208(4)	7371(2)	7997(2)	63(1)
C(21')	4311(5)	5852(3)	9223(2)	68(1)
C(51')	5337(3)	539(2)	8861(2)	40(1)
C(51)	5659(3)	6377(2)	4963(2)	49(1)
C(52')	5268(3)	1835(2)	7822(2)	42(1)
C(52)	5715(3)	8044(2)	4289(2)	45(1)
C(53')	5426(3)	2372(2)	9183(2)	42(1)
C(53)	4367(3)	7976(2)	5583(2)	45(1)
C(61)	9584(4)	8853(3)	6234(2)	76(1)
C(61')	1956(4)	285(2)	7752(2)	46(1)
C(62)	6859(5)	9050(3)	6758(2)	64(1)
C(62')	1683(3)	–146(2)	9150(2)	41(1)
C(63)	7591(4)	9832(2)	5506(2)	56(1)
C(63')	–239(3)	1097(2)	8582(2)	49(1)

<sup>a</sup> *U*<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>ij</sub>-Tensors.

### 3.1.4. *cis*-Acetessigsäureethylester-*N*-(*di-tert*-butylmethylsilyl)hydrazon (**2b**)

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (300.52). Ausbeute: 16%. <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.12 (SiMe, 3 H), 1.01 [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 18 H], 1.25 (OCH<sub>2</sub>Me, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3 H), 1.97 (N=C–Me, 3 H), 3.16 (N=C–CH<sub>2</sub>, 2 H), 4.14 (OCH<sub>2</sub>Me, q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 5.55 (NH, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ –8.72 (SiMe), 14.11 (OCH<sub>2</sub>Me), 20.04 [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 24.26 (N=C–Me), 28.11 [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 35.71 (N=C–CH<sub>2</sub>), 61.03 (OCH<sub>2</sub>Me), 135.04 (N=C), 168.79 (C=O); <sup>29</sup>Si-NMR: δ 8.90.

### 3.1.5. *trans*-Acetessigsäureethylester-*N*-(*tert*-butyl-*di*-isopropylsilyl)hydrazon (**3a**)

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (314.54). Ausbeute: 61%. Sdp. 96°C/0.01 mbar. MS (EI): *m/z* (%) 314(10) [M]<sup>+</sup>, 257(100) [M–CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.93 (OCH<sub>2</sub>Me, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3 H), 1.08 (CMe<sub>3</sub>, 9 H), 1.11–1.29 [(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, m, 14 H], 1.45 (N=C–Me, 3 H), 3.08 (N=C–CH<sub>2</sub>, 2 H), 3.89 (OCH<sub>2</sub>Me, q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2 H), 4.99 (NH, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ 12.28 (N=C–Me), 12.40 (CHMe<sub>2</sub>), 14.16 (OCH<sub>2</sub>Me), 19.22 (CHMe<sub>A</sub>), 19.28 (CHMe<sub>B</sub>), 20.33 (CMe<sub>3</sub>), 28.70 (CMe<sub>3</sub>), 44.61 (N=C–CH<sub>2</sub>), 60.23 (OCH<sub>2</sub>Me), 137.62 (N=C), 170.42 (C=O); <sup>29</sup>Si-NMR: δ 4.93.

### 3.1.6. *cis*-Acetessigsäureethylester-*N*-(*tert*-butyldiisopropylsilyl)hydrazon (**3b**)

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (314.54). Ausbeute: 23%. <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.89 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 3 H), 1.12 (CMe<sub>3</sub>, 9 H), 1.16–1.29 [(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, m, 14 H], 1.87 (N=C–Me, 3 H), 2.84 (N=C–CH<sub>2</sub>, 2 H), 3.83 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 2 H), 5.56 (NH, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ 12.46 (CHMe<sub>2</sub>), 14.09 (OCH<sub>2</sub>Me), 19.25 (CHMe<sub>A</sub>), 19.28 (CHMe<sub>B</sub>), 20.36 (CMe<sub>3</sub>), 24.41 (N=C–Me), 28.74 (CMe<sub>3</sub>), 35.89 (N=C–CH<sub>2</sub>), 60.86 (OCH<sub>2</sub>Me), 135.49 (N=C), 168.35 (C=O); <sup>29</sup>Si-NMR: δ 5.08.

### 3.1.7. *trans*-4-Oxo-pentansäureethylester-*N*-(*di-tert*-butylphenylsilyl)hydrazon (**4a**)

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (376.61). Ausbeute: 77%. Sdp. 139°C/0.01 mbar. MS (EI): *m/z* (%) 376(5) [M]<sup>+</sup>, 319(100) [M–CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: δ 0.91 (OCH<sub>2</sub>Me, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 3 H), 1.14 [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 18 H], 1.33 (N=C–Me, 3 H), 2.2–2.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, m, 4 H), 3.88 [(OCH<sub>2</sub>Me), q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 2 H], 5.16 (NH, 1 H), 7.2–7.8 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m, 5 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ 13.05 (N=C–Me); 14.24 (OCH<sub>2</sub>Me), 20.53 (CMe<sub>3</sub>), 29.12 (CMe<sub>3</sub>), 30.62 (CH<sub>2</sub>), 33.34 (CH<sub>2</sub>), 59.88 (OCH<sub>2</sub>Me), 127.67 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 129.14 [Ph (C-1/C-4)], 135.7 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 136.23 [Ph (C-1/C-4)], 142.78 (N=C), 172.61 (C=O); <sup>29</sup>Si-NMR: δ –2.96.

### 3.1.8. *cis-4-Oxo-pentansäureethylester-N-(di-tert-butylphenylsilyl)hydrazon (4b)*

$C_{21}H_{36}N_2O_2Si$  (376.61). Ausbeute: 13%.  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.94 (OCH<sub>2</sub>Me, t,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 3 H), 1.20 [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 18 H], 1.74 (N=C–Me, 3 H), 2.2–2.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, m, 4 H), 3.90 (OCH<sub>2</sub>Me, q,  $^3J_{HH} = 7.2$  Hz, 2 H), 5.85 (NH, 1 H), 7.2–7.8 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m, 5 H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  14.62 (OCH<sub>2</sub>Me), 20.78 (CMe<sub>3</sub>), 22.75 (CH<sub>2</sub>), 28.24 (N=C–Me), 29.19 (CMe<sub>3</sub>), 30.14 (CH<sub>2</sub>), 60.75 (OCH<sub>2</sub>Me), 127.6–127.7 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 129.08 [Ph (C-1/C-4)], 136.00 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 136.75 [Ph (C-1/C-4)], 142.80 (N=C), 172.70 (C=O);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  –2.86.

## 3.2. Pyrazolone 5–7

0.02 mol **1**, (**2**), (**3**) werden 1 h auf 200°C erhitzt, wobei das entstehende Ethanol kontinuierlich abdestilliert wird. Komplexe **5**–**7** werden im Ölpumpenvakuum destillativ gereinigt.

### 3.2.1. 5-(Di-tert-butylphenylsiloxy)-3-methyl-1,2-diaza-3,5-cyclopentadien (**5**)

$C_{18}H_{28}N_2OSi$  (316.52). Ausbeute: 72%. Sdp. 148°C/0.01 mbar. Fp. 116°C. MS (EI):  $m/z$  (%) 316(3) [M]<sup>+</sup>, 259(100) [M–CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>;  $^1H$ -NMR:  $\delta$  1.24 [Si(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 18 H], 1.60 (Me–C=C, d,  $^4J_{HH} = 0.6$  Hz, 3 H), 5.49 (H–C=C, d,  $^4J_{HH} = 0.6$  Hz, 1 H), 7.2–7.9 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 5 H), 9.87 (NH, 1 H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  11.09 (Me–C=C), 21.37 (CMe<sub>3</sub>), 28.50 (CMe<sub>3</sub>), 93.16 (H–C=C), 127.65 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 129.43 [Ph (C-1/C-4)], 135.16 [Ph (C-1/C-4)], 135.55 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 139.72 (H–C=C), 160.47 (C=N);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  5.18.

### 3.2.2. 5-(Di-tert-butylmethylsilyloxy)-3-methyl-1,2-diaza-3,5-cyclopentadien (**6**)

$C_{13}H_{26}N_2OSi$  (254.45). Ausbeute: 65%. Sdp. 104°C/0.01 mbar. MS (FI):  $m/z$  (%) 254(84) [M]<sup>+</sup>;  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.21 (SiMe, 3 H), 1.03 [(SiCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 18 H], 2.18 (Me–C=C, d,  $^4J_{HH} = 0.7$  Hz, 3 H), 5.37 (H–C=C, q,  $^4J_{HH} = 0.7$  Hz, 1 H), 8.9–9.2 (NH, b, 1 H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  –7.91 (SiMe), 11.73 (Me–C=C), 20.59 [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 27.52 [(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 92.64 (H–C=C), 140.29 (Me–C=C), 160.27 (C=N);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  19.89.

### 3.2.3. 5-(tert-Butyldiisopropylsiloxy)-3-methyl-1,2-diaza-3,5-cyclopentadien (**7**)

$C_{14}H_{28}N_2OSi$  (268.47). Ausbeute: 80%. Sdp. 115°C/0.01 mbar. MS (EI):  $m/z$  (%) 268(2) [M]<sup>+</sup>, 211(100) [M–CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>;  $^1H$ -NMR:  $\delta$  1.20 (CMe<sub>3</sub>, 9 H), 1.22 [(CHMe<sub>A</sub>)<sub>2</sub>, d,  $^3J_{HH} = 3.0$  Hz, 6 H], 1.26 [(CHMe<sub>B</sub>)<sub>2</sub>, d,  $^3J_{HH} = 3.1$  Hz, 6 H], 1.5–1.6 [(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, m, 2 H], 1.75 (C=C–Me, d,  $^4J_{HH} = 0.7$  Hz, 3 H), 5.44 (H–C=C, d,  $^4J_{HH} = 0.7$  Hz, 1 H), 9.3–10.9 (NH, 1 H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  11.18 (C=C–Me), 13.36 [(CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], 18.78 [(CHMe<sub>A</sub>)<sub>2</sub>], 18.83 [(CHMe<sub>B</sub>)<sub>2</sub>], 21.00 (CMe<sub>3</sub>), 28.35 (CMe<sub>3</sub>), 92.86

(H–C=C), 139.67 (H–C=C), 160.84 (C=N);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  15.62.

## 3.3. Verbindungen **8** und **9**

0.1 mol Triethylamin, gelöst in 100 ml *n*-Hexan, werden mit 0.01 mol Chlortrimethylsilan (**8**) bzw. 0.005 mol Dichlordimethylsilan (**9**) versetzt. Anschließend wird eine Lösung von 0.01 mol **7** (**8**) bzw. von 0.01 mol **5** (**9**) in 50 ml *n*-Hexan langsam zugetropft und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemp. wird vom entstandenen Triethylaminhy-

Tabelle 4  
Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **5** und **9**

	<b>5</b>	<b>9</b>
Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> Osi	C <sub>38</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>
Molmasse	316.51	689.17
Temperatur	153(2) K	153(2) K
Wellenlänge	71.073 pm	71.073 pm
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen	$a = 896.7(2)$ pm $\alpha = 74.170(10)^\circ$ $b = 956.8(2)$ pm $\beta = 79.410(10)^\circ$ $c = 1244.8(2)$ pm $\gamma = 65.520(10)^\circ$	$a = 881.8(4)$ pm $\alpha = 89.85(2)^\circ$ $b = 1311.7(3)$ pm $\beta = 86.46(2)^\circ$ $c = 1752.0(3)$ pm $\gamma = 84.50(4)^\circ$
Zellvolumen, <i>Z</i>	9.321(3) nm <sup>3</sup> , 2	2.0132(10) nm <sup>3</sup> , 2
Berechnete Dichte	1.128 Mg m <sup>-3</sup>	1.137 Mg m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.130 mm <sup>-1</sup>	0.154 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	344	748
Kristallgröße	1.00 × 0.70 × 0.40 mm	0.40 × 0.40 × 0.30 mm
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.58 bis 25.06 °	3.64 bis 25.06°
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 9$ , $-11 \leq k \leq 11$ , $-14 \leq l \leq 10$	$-10 \leq h \leq 10$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl der gemessenen Reflexe	3703	9883
Unabhängige Reflexe	3288 [ $R_{int} = 0.0129$ ]	7092 [ $R_{int} = 0.0320$ ]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$	Vollmatrix Least-Squares an $F^2$
Daten	3287 = 0 = 210	7067 = 0 = 440
= Restraints		
= Parameter		
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.050	1.043
Endgültige <i>R</i> -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0355$ , $wR_2 = 0.0915$	$R_1 = 0.0483$ , $wR_2 = 0.1111$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0387$ , $wR_2 = 0.0960$	$R_1 = 0.0693$ , $wR_2 = 0.1347$
Größtes Maximum und Minimum	383 und –218 e nm <sup>-3</sup>	259 und –253 e nm <sup>-3</sup>

drochlorid abgetrennt. Destillation im Ölpumpenvakuum liefert **8** bzw. **9**.

### 3.3.1. 5-(*tert*-Butyldiisopropylsiloxy)-3-methyl-2-trimethylsilyl-1,2-diaza-3,5-cyclopentadien (**8**)

$C_{17}H_{36}N_2OSi_2$  (340.66). Ausbeute: 35%. Sdp. 128°C/0.01 mbar. MS (EI):  $m/z$  (%) 340(3)  $[M]^+$ , 283(100)  $[M-CMe_3]^+$ .  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.25 ( $SiMe_3$ , 9 H), 1.20 ( $CMe_3$ , 9 H), 1.2–1.3  $[(CHMe_2)_2]$ , m, 12 H], 1.5–1.7  $[(CHMe_2)_2]$ , m, 2 H], 1.88 (C=C–Me, d,  $^4J_{HH} = 0.8$  Hz, 3 H), 5.51 (H–C=C, q,  $^4J_{HH} = 0.8$  Hz, 1 H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  0.46 ( $SiMe_3$ ), 13.15 (C=C–Me), 13.24  $[(CHMe_2)_2]$ , 18.89  $[(CHMe_2)_2]$ , 20.97 ( $CMe_3$ ), 28.53 ( $CMe_3$ ), 96.80 (H–C=C), 146.09 (H–C=C), 162.73 (C=N);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  12.25 ( $SiMe_3$ ), 15.84 (SiO).

### 3.3.2. Bis(3-methyl-5-di-*tert*-butylphenylsiloxy)-1,2-diaza-3,5-cyclopentadienyl-dimethylsilan (**9**)

$C_{38}H_{60}N_4O_2Si_3$  (689.18). Ausbeute: 30%. Sdp. 172°C/0.01 mbar. Fp. 160°C. MS (EI):  $m/z$  (%) 688(3)  $[M]^+$ , 631(100)  $[M-CMe_3]^+$ ;  $^1H$ -NMR:  $\delta$  0.57 ( $SiMe_2$ , 6 H), 1.26  $[(CMe_3)_2]$ , 36 H], 1.73 (Me–C=C, d,  $^4J_{HH} = 0.8$  Hz, 6 H), 5.59 (H–C=C, q,  $^4J_{HH} = 0.8$  Hz, 2 H), 7.1–7.9 ( $C_6H_5$ , 10 H);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  –0.58 ( $SiMe_2$ ), 12.14 (C=CMe), 21.36 ( $CMe_3$ ), 28.50 ( $CMe_3$ ), 98.43 (H–C=C), 127.50 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 129.35 [Ph (C-1/C-4)], 135.03 [Ph (C-1/C-4)], 135.51 [Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)], 147.60 (H–C=C), 162.86 (C=N);  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta$  2.53 ( $SiMe_2$ ), 5.75 (SiO).

### 3.4. Röntgenstrukturanalysen von **5** und **9** [7]

Eine Zusammenfassung der Datensammlungsver-

fahren und der Kristalldaten der Strukturen wird in Tabelle 4 gegeben. Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatischer Mo– $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71,069$  pm) bei  $-120^\circ C$  durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert (SHELXL-93) [8].

### Anerkennung

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

### Literatur

- [1] W. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, Hirzel-Verlag, Stuttgart, 21. Auflage, 1988.
- [2] K. Knipping, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Z. anorg. allg. Chem. 622 (1996) 1215.
- [3] U. Klingebiel, K. Knipping, H. Witte-Abel, Z. Naturforsch. 52b (1997) 1049.
- [4] U. Wannagat, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6 (1964) 225.
- [5] A.G. Brook und, K. Baines, Adv. Organomet.Chem. 25 (1986) 1.
- [6] G. Becker, Z. anorg. allg. Chem. 423 (1976) 242.
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-408706, CSD-408707, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Strukturbestimmung, Universität Göttingen.