

ALIPHATISCHE SILYLDIAZOVERBINDUNGEN

K.D.Kaufmann, B.Auräth, P.Träger und K.Rühlmann

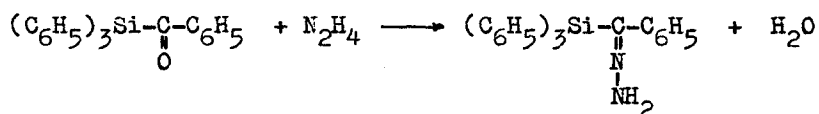
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

(Received in Germany 23 August 1968; received in UK for publication 28 August 1968)

Silylsubstituierte aliphatische Diazoverbindungen sind aus metallierten Diazoverbindungen und Halogensilanen gut zugänglich^{1,2)}.

Seyferth und Mitarbb.³⁾ haben kürzlich Trimethylsilyl-diazomethan auch über die alkalische Verseifung von N-Nitroso-N-trimethylsilylmethylharnstoff dargestellt. Wir konnten eine weitere klassische Methode der Darstellung aliphatischer Diazoverbindungen zur Herstellung von Silyldiazoverbindungen anwenden. Aus dem Hydrazone des Benzoyl-triphenylsilans erhielten wir durch Oxidation Triphenylsilyl-phenyldiazomethan.

Wir haben Benzoyl-triphenylsilan nach der Methode von Brook⁴⁾ dargestellt und konnten es überraschend glatt in das Hydrazone überführen.



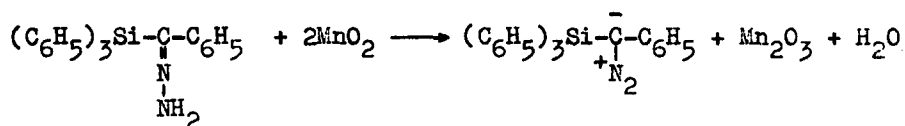
Die alkoholische Lösung des Silylketons wurde mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und dann bei Raumtemperatur mit einem Überschuß an 50%iger wäßriger Hydrazinlösung versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisierte das farblose Hydrazone aus. Die Ausbeute lag bei 60%, Schmp. 185°C (Äthanol), IR $\nu_{\text{C=N}}$ 1530cm⁻¹, ν_{NH_2} 3280cm⁻¹ und 3400cm⁻¹.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$ (378.5) ber. C 79.33 H 5.86 N 7.40
gef. 80.00 5.95 7.37

Ähnlich gut erhielten wir aus Benzoyl-triphenylsilan bei Einhaltung neutraler bis schwach saurer Bedingungen das Semicarbazon, Schmp. 195-197°C (Äthanol), Ausbeute 60% und das Thiosemicarbazon, Schmp. 198-199°C (Äthanol),

Ausbeute 61%. Das Phenylhydrazon des Benzoyl-triphenylsilans wurde von Brook⁴⁾ bereits früher beschrieben.

Das Triphenylsilyl-phenyl-ketonhydrazon ließ sich mit gelbem Quecksilberoxid, Silberoxid oder Mangandioxid in Äther, besser in Petroläther, in das gelborange gefärbte Triphenylsilyl-phenyldiazomethan überführen.

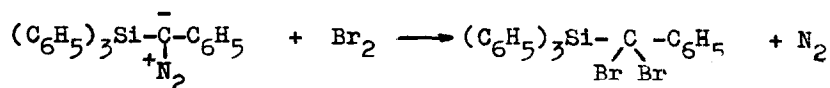


Am geeignetsten erwies sich die Umsetzung mit Mangandioxid in Petroläther, da hier die Oxidation sofort einsetzt und nach zweitägigem Rühren nahezu quantitative Ausbeuten an der Diazoverbindung erhalten wurden. Triphenylsilyl-phenyldiazomethan kristallisierte aus der eingeeengten Petrolätherlösung, Ausbeute 95%, Schmp. 150-151°C (Pentan),

IR ν_{N_2} 2050 cm^{-1} .

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$ (376.4) ber. C 79.77 H 5.36 N 7.44
gef. 79.80 5.45 7.66

Triphenylsilyl-phenyldiazomethan ließ sich in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur ähnlich wie Trimethylsilyl-diazoessigsäureäthylester¹⁾ mit Brom umsetzen. Unter Abspaltung von Stickstoff entstand α,α -Dibrombenzyl-triphenylsilan, Schmp. 117°C (Essigester).



Literatur

- 1) K. D. Kaufmann u. K. Rühlmann, Z. Chem. **8** im Druck
- 2) M. F. Lappert u. J. Lorberth, Chem. Commun. **1967**, 836
- 3) D. Seyferth, A. W. Dow, H. Menzel und Th. C. Flood, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1080 (1968)
- 4) A. G. Brook, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4373 (1957)