

LEONHARD BIRKOFER, ALFRED RITTER und PAUL RICHTER

Thermolyse silylierter Tetrazole¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 1. April 1963)

Silylierte Tetrazole sind thermolabil. 1-Trimethylsilyl-tetrazol (I) liefert unter Abspaltung von Stickstoff *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid und polymeres Cyanamid. 2-Trimethylsilyl-5-phenyl-tetrazol (VII) wird thermisch in 1-[Bis-trimethylsilyl-amino]-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol gespalten, wobei das als Zwischenprodukt auftretende C-Phenyl-*N*-trimethylsilyl-nitrilimin abgefangen werden kann. — 1-Trimethylsilyl-5-trimethylsilylamino-tetrazol (XVIII) erleidet Thermolyse unter Bildung von Trimethylsilyl-azid, *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid und polymerem Cyanamid. — Der mutmaßliche Reaktionsverlauf wird diskutiert.

Im Zuge unserer Untersuchungen über silylierte Heterocyclen fanden wir, daß silylierte Tetrazole in unerwartetem Maße thermolabil sind.

Setzt man Tetrazol mit siedendem Hexamethyl-disilazan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$, unter den gleichen Bedingungen wie z. B. Imidazol oder 1,2,4-Triazol²⁾ um, so wird Stickstoff entbunden. Es konnte nicht das erwartete *N*-Trimethylsilyl-tetrazol (I), sondern neben der äquimolaren Menge Stickstoff *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid (V)³⁾ als Reaktionsprodukt gefaßt werden. Da bekanntlich alkylierte bzw. arylierte Tetrazole thermischen Zerfall erleiden⁴⁾, ist anzunehmen, daß I primär entsteht. Tatsächlich konnten wir I durch Silylieren von Tetrazol mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin bei 10° darstellen; beim Erhitzen auf 135—140° tritt Thermolyse ein: es werden 90% des berechneten Stickstoffvolumens sowie *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid (V) und zusätzlich polymeres Cyanamid (VI) erhalten. Tetrazol selbst wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht verändert. Die Spaltung von I erinnert an den Befund von R. STOLLÉ und F. HENKE-STARK⁵⁾, wonach 1-Phenyl-tetrazol in siedender 10-proz. Natronlauge in Stickstoff und *N*-Phenyl-cyanamid zerfällt.

Bei der Thermolyse von I wird wahrscheinlich unter Sprengung des Tetrazolringes zunächst Stickstoff abgespalten. Das hierbei auftretende Bruchstück II kann unter Wasserstoffwanderung in Mono-*N*-trimethylsilyl-carbodiimid (III) oder Mono-trimethylsilyl-cyanamid (IV) übergehen, die sich zu V und VI umlagern.

¹⁾ XIX. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XVIII. Mitteil.: L. BIRKOFER, A. RITTER und H. P. KÜHLTHAU, Angew. Chem. 75, 209 [1963].

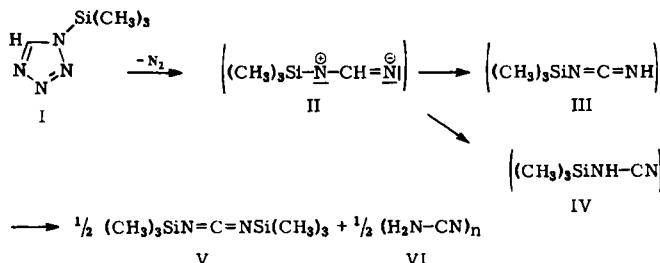
²⁾ L. BIRKOFER, P. RICHTER und A. RITTER, Chem. Ber. 93, 2804 [1960].

³⁾ V ist kürzlich sowohl von J. PUMP und U. WANNAGAT, Angew. Chem. 74, 117 [1962], und unabhängig von uns (L. BIRKOFER, A. RITTER und P. RICHTER, Tetrahedron Letters [London] 5, 195 [1962]) auf mehreren Wegen bereits dargestellt worden.

⁴⁾ R. HUISGEN, Angew. Chem. 72, 359 [1960]; R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Liebigs Ann. Chem. 654, 146 [1962].

⁵⁾ J. prakt. Chem. [2] 124, 261, 287, 290 [1930].

Da man aus äquimolaren Mengen Cyanamid und Trimethylchlorsilan nicht IV, sondern nur V erhält, leuchtet ein, daß das eventuell intermediär auftretende IV nicht zu isolieren ist. Ungeklärt bleibt, ob V und VI direkt aus III oder IV entstehen, oder ob IV zunächst in Cyanamid und Bis-trimethylsilyl-cyanamid disproportioniert und letzteres das Carbo-diimid V ergibt.



Nachdem Stickstoff sowie V und VI auftreten, erscheint es gerechtfertigt, I als 1-Trimethylsilyl-tetrazol anzusprechen.

Die Thermolyse von I beweist, daß der Trimethylsilylrest, ähnlich wie der Phenylrest⁶ in der Lage ist, durch Elektronenaufnahme im Übergangszustand günstige Voraussetzungen für den Reaktionsablauf zu schaffen. Die im Vergleich zu ihren C-Analoga auffallend verminderte Basizität silylierter Amine wie R_3Si-NH_2 , $R_3Si-NH-SiR_3$ und $(R_3Si)_3N$, welche dem Einbau freier Elektronenpaare in die unbesetzten 3d-Niveaus des Siliciums zugeschrieben wird⁷, läßt die Fähigkeit der Trimethylsilylgruppe in I als Elektronenacceptor zu wirken, verständlich erscheinen.

Im Gegensatz zu Tetrazol kann 5-Phenyl-tetrazol mit siedendem Hexamethyl-disilazan in 2-Trimethylsilyl-5-phenyl-tetrazol (VII) übergeführt werden. VII zerfällt erst bei etwa 200°, jedoch nach einem anderen Mechanismus als I. Als Zerfallsprodukte entstehen nur Stickstoff und 1-[Bis-trimethylsilyl-amino]-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (X). Die hohe Ausbeute (95 %) an X deutet auf einen einheitlichen Thermolyseverlauf. Im Gegensatz hierzu ergibt nach Untersuchungen von R. HUISGEN und Mitarbb.⁴⁾ die Thermolyse des 5-Phenyl-tetrazols eine Vielzahl von Zerfallsprodukten.

R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL⁶⁾ postulierten bei der Thermolyse von 2,5-disubstituierten Tetrazolen eine Nitrilimin-Zwischenstufe. Als primäres Zerfallsprodukt von VII bildet sich ebenfalls eine solche und zwar C-Phenyl-N-trimethylsilylnitrilimin (VIII), das sich in Gegenwart von Zimtsäure-äthylester bzw. Fumarsäure-bis-trimethylsilylester abfangen ließ. Durch 1,3-Dipolare Addition⁸⁾ an VIII entstanden anstelle von X die 1-Trimethylsilyl-Δ²-pyrazoline XI bzw. XIII. XI gibt nach Entsilyleien 3,4-Diphenyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(5)-äthylester, der sich mit Brom zum bekannten Pyrazol-carbonsäureester XII⁹⁾ dehydrieren lässt. In gleicher Weise geht XIII in 3-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4,5)¹⁰⁾ (XIV) über. Die Bildung des C-Phenyl-N-trimethylsilyl-nitrilimins VIII beim Zerfall von VII stützt dessen Konstitution.

⁶⁾ R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Chem. Ber. 94, 2503 [1961].

7) M. BECKE-GOEHRING und G. WUNSCH, Liebigs Ann. Chem. 618, 43 [1958].

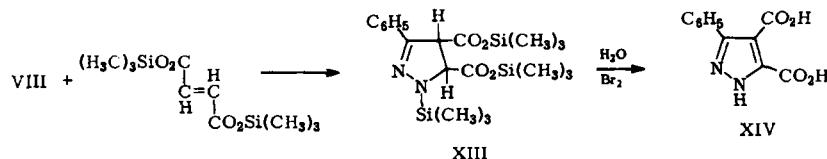
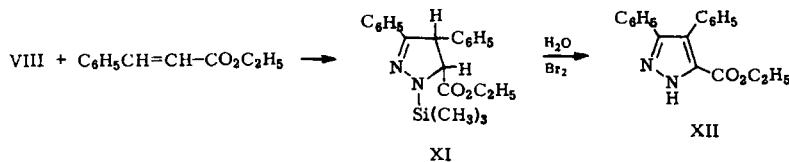
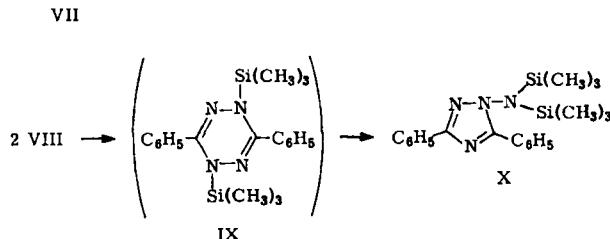
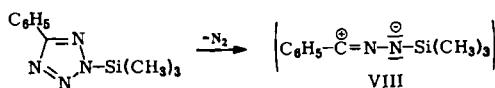
⁸) R. HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILICH und H. KNUPFER, Tetrahedron [London] 17, 3 [1962].

9) W. BORSCHÉ und H. HAHN, Liebigs Ann. Chem. 537, 219 [1939].

10) B. SJOLLEMA, Liebigs Ann. Chem. 279, 248 [1894].

In Abwesenheit von Dipolarophilen dimerisiert das Nitrilamin VIII wahrscheinlich zum Dihydrotetrazin IX, das seinerseits Zerfall zum Triazol X erleidet. Zur Erhärtung dieser Anschauung erhitzten wir 3,6-Diphenyl-dihydro-1,2,4,5-tetrazin¹¹⁾ mit Hexamethyl-disilazan, wobei wir, ohne IX isolieren zu können, das Triazol X erhielten. Diese Tatsache ist ein starkes Argument für das Auftreten von IX beim Ubergang des Tetrazols VII in das Triazol X.

Zum Konstitutionsbeweis wurde X entsilyliert. Das dabei auftretende Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (Schmp. 195°) war mit dem seit langem bekannten 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol¹²⁾ (Schmp. 258°) nicht identisch. Es kann also nur das bisher nicht beschriebene 1-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol vorliegen. Wrend dessen Diacetyl- bzw. Benzylidenderivat bei 108 bzw. 153° schmelzen, haben diese Derivate beim 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol die Schmpp. 215°¹³⁾ bzw. 207°¹⁴⁾. Sowohl 4- als auch 1-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol lassen sich mit salpetriger Säure zu dem bereits bekannten 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol desaminieren.



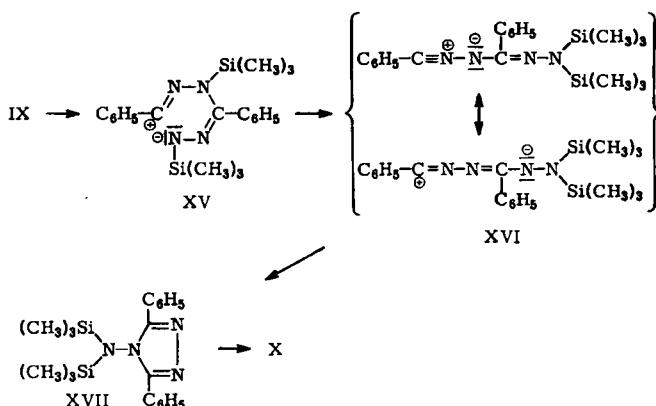
11) E. MÜLLER und L. HERRDEGEN, J. prakt. Chem. [2] 102, 113 [1921].

12) H. FRANZEN und F. KRAFT, J. prakt. Chem. [2] 84, 122 [1911].

13) A. PITNER, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 984 [1894].

14) R. STOLLÉ, J. prakt. Chem. [2] 71, 30 [1905].

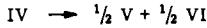
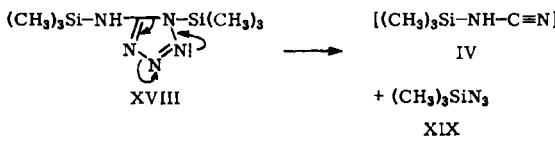
Für den Übergang von IX in X stellen wir folgenden Reaktionsweg zur Diskussion:



Zunächst wird IX zu XV aufgespalten, aus dem durch inter- oder intramolekulare Wanderung einer Trimethylsilylgruppe XVI entsteht, was mit einem Gewinn an Mesomerie-Energie verbunden ist. XVI schließt den Ring zu XVII, das sich zu X umlagert. Die stark raumerfüllenden Trimethylsilylgruppen in X sind räumlich günstiger angeordnet als in XVII. Versuche, 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol zu silylieren sind fehlgeschlagen.

5-Amino-tetrazol läßt sich mit siedendem Hexamethyl-disilazan zu 1-Trimethylsilyl-5-trimethylsilylamino-tetrazol (XVIII) silylieren, das beim Erhitzen auf 150° thermisch abgebaut wird. Neben polymerem Cyanamid (VI) sowie N,N'-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid (V), die beide auch bei der Thermolyse des 1-Trimethylsilyl-tetrazols (I) entstanden, konnte als weiteres Zerfallsprodukt erstmals ein Azid mit siliciumorganischen Substituenten, das *Trimethylsilyl-azid* (XIX)^{15,16)} isoliert werden.

Beim Zerfall von XVIII konnten keine Zwischenstufen isoliert oder in statu nascendi abgefangen werden, so daß über den Reaktionsablauf nur Mutmaßungen möglich sind. Die als Mehrzentrenreaktion aufzufassende Umkehr der bekannten Azidierung von Nitrilen¹⁷⁾ bietet eine tragbare Diskussionsgrundlage für die Erklärung des Überganges von XVIII → XIX + 1/2 V + 1/2 VI.



Das Trimethylsilyl-azid (XIX) läßt sich nicht nur auf diesem Wege oder durch Silylieren von Stickstoffwasserstoffsäure mit Hexamethyl-disilazan gewinnen¹⁵⁾, sondern auch aus Trimethylchlorsilan und Natriumazid (Ausb. 80%).

15) L. BIRKOFER, A. RITTER und P. RICHTER, Angew. Chem. 74, 293 [1962].

16) Kurze Zeit nach unserer Veröffentlichung¹⁵⁾ erschienen von R. WEST und J. S. THAYER, J. Amer. chem. Soc. 84, 1763 [1962], sowie von N. WIBERG und R. SUSTMANN, Angew. Chem. 74, 388 [1962], Mitteilungen über Silylazide.

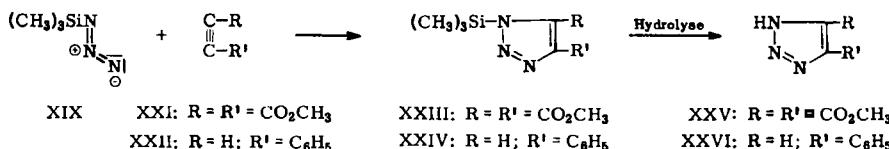
17) A. HANTZSCH und A. VAGT, Liebigs Ann. Chem. 314, 339 [1901].

Obwohl XIX weitgehend thermostabil ist, kann man es mit Triphenylphosphin zu *N*-Trimethylsilyl-triphenylphosphin-imin (XX), einer farblosen kristallinen Verbindung vom Schmp. 76–77°, umsetzen. XX wurde erstmals von R. West und J. S. THAYER¹⁶⁾ ohne Angabe von Eigenschaften als feste Substanz erwähnt.



XX

Da XIX gefahrlos zu handhaben ist, prüften wir seine chemische Reaktionsfähigkeit durch Umsetzung mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester (XXI) bzw. Phenylacetylen (XXII). Die entstandenen Triazolderivate XXIII bzw. XXIV ließen sich quantitativ zu XXV bzw. XXVI entsilylieren.



Die analogen Reaktionen mit Stickstoffwasserstoffsäure^{18,19)} sind bei größeren Ansätzen nicht ungefährlich. Überdies zersetzt sich die Stickstoffwasserstoffsäure bei höheren Reaktionstemperaturen, was sich deutlich in den sinkenden Ausbeuten bemerkbar macht.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Infolge der Hydrolysenempfindlichkeit der Si—N-Bindung ist bei allen Reaktionen mit *N*-Trimethylsilyl-Verbindungen der Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Alle Lösungsmittel und Ausgangsprodukte sind sorgfältig zu trocknen.

Umsetzung von Tetrazol mit Hexamethyl-disilazan: 7.0 g (100 mMol) Tetrazol wurden 12 Stdn. in 50 ccm Hexamethyl-disilazan erhitzt (Heizbadtemperatur 135°). Die Fraktionierung des Reaktionsgemisches ergab neben überschüss. Disilazan 15.2 g (82%) *N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid* (V) vom Sdp.₁₂ 52°.

C ₇ H ₁₈ N ₂ Si ₂ (186.4)	Ber. C 45.10	H 9.73	N 15.03
	Gef. C 45.17, 45.25	H 9.84, 9.95	N 14.95

I-Trimethylsilyl-tetrazol (I): Zu einem Gemisch von 14 g (200 mMol) Tetrazol und 22 g (220 mMol) *Triäthylamin* in 150 ccm Benzol wurden innerhalb von 15 Min. 22 g (200 mMol) *Trimethylchlorsilan* unter Rühren bei 10° zugegeben. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei 0° wurde das ausgefallene *Triäthylamin-hydrochlorid* abgesaugt und das Filtrat fraktioniert. I siedete bei 66°/0.1 Torr. Die Flüssigkeit kristallisierte in der Kälte. Schmp. 28–30°. Ausb. 70%.

C ₄ H ₁₀ N ₄ Si (142.1)	Ber. C 33.82	H 7.08	Tetrazol 49.35 *)
	Gef. C 33.76, 33.52	H 6.84, 6.84	Tetrazol 49.00

*) Da die Stickstoffbestimmung einiger Tetrazole sehr streuende Werte lieferte, haben wir den Gehalt an heterocyclischen Verbindung bestimmt. Es wurden 100–200-mg-Mengen der silylierten Tetrazole eingewogen und mit 5 ccm Äther/Methanol (3:1) versetzt. Nach vorsichtigem Eindampfen und Trocknen i. Vak. wurde der desilylierte Heterocyclicus zur Auswaage gebracht.

¹⁸⁾ S. YAMADA, T. MIZOGUCHI und A. AYATA, *Yakugaku Zasshi* 77, 452 [1957]; C. A. 51, 14697 [1957].

¹⁹⁾ L. W. HARTZEL und F. R. BENSON, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 667 [1954].

Thermolyse von I: Beim Erhitzen von 4.3 g (30 mMol) I im Ölbad setzte bei 135–140° Badtemperatur Abspaltung von Stickstoff ein. Innerhalb 1 Stde. entwickelten sich 470 ccm N₂, bei allmählicher Temperatursteigerung auf 145–150° weitere 120 ccm (insgesamt 0.88 Moläquivv.) N₂. Aus dem Reaktionsprodukt ließen sich durch Destillation 2.3 g V (87%) gewinnen. Als Rückstand verblieb in äquimolarer Menge polymeres Cyanamid (VI). Die Identifikation erfolgte durch vergleichendes IR-Spektrum von Cyanamid, welches bei gleicher Temperatur und der selben Zeit in das polymere Produkt übergeführt wurde.

2-Trimethylsilyl-5-phenyl-tetrazol (VII): Ein Gemisch von 14.6 g (100 mMol) 5-Phenyl-tetrazol²⁰⁾ und 50 g Hexamethyl-disilazan wurde 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Heizbadtemperatur 145–155°). Unter Ammoniakentwicklung entstand eine klare Lösung, aus der durch Fraktionierung neben überschüss. Disilazan VII vom Sdp._{0,05} 104–106° als farblose Flüssigkeit erhalten wurde, die bei 0° zu rhombischen Kristallen vom Schmp. 25–27° erstarre. Ausb. 88%.

C ₁₀ H ₁₄ N ₄ Si (218.3)	Ber. C 54.99	H 6.49	N 25.64
	Gef. C 55.08, 55.24	H 6.44, 6.61	N 25.51, 25.72

1-[Bis-trimethylsilyl-amino]-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (X) durch Thermolyse von VII: Beim Erhitzen von 10.9 g (50 mMol) VII im Ölbad entwickelte sich ab 190° (Badtemp.) Stickstoff. Während die Temperatur im Laufe einer Stunde auf 230° gebracht wurde, spalteten sich 1105 ccm N₂ ab (0.99 Moläquivv.). Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab 95% X als zähes Öl vom Sdp._{0,1} 175–180°. Aus Methanol farblose Prismen vom Schmp. 98°.

C ₂₀ H ₂₈ N ₄ Si ₂ (380.5)	Ber. C 63.05	H 7.38	N 14.72
	Gef. C 63.14	H 7.30	N 14.77

Mol.-Gew. 393

1-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol: Eine Lösung von 9.5 g (25 mMol) X in 50 ccm Methanol wurde mit 3 ccm 1n HCl versetzt. Innerhalb von 24 Stdn. schieden sich 4.5 g und beim Eingehen der Mutterlauge noch 0.8 g 1-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol aus. Farblose Prismen vom Schmp. 195°, Ausb. 90%.

C ₁₄ H ₁₂ N ₄ (236.4)	Ber. C 71.16	H 5.12	N 23.72
	Gef. C 71.27, 71.01	H 5.30, 5.25	N 23.61, 23.60

Mol.-Gew. 226

X aus 3,6-Diphenyl-dihydro-1,2,4,5-tetrazin und Hexamethyl-disilazan: Ein Gemisch von 11.8 g (50 mMol) des Tetrazins, 1 g Ammoniumsulfat und 40 g Hexamethyl-disilazan lieferte, unter Rühren und Rückflußkochen erhitzt, bei anschließender Destillation ein rotes Öl vom Sdp._{0,1} 180–185°, welches beim Reiben erstarrte. Aus Methanol farblose Prismen vom Schmp. 96°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit X aus VII. Ausb. 11.5 g (60%).

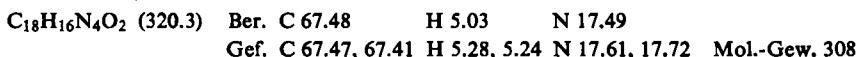
1-Benzylidenamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol: 2.4 g (10 mMol) 1-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol wurden durch Lösen in siedender konz. Salzsäure (30 Min.) in das Hydrochlorid übergeführt, das sich beim Erkalten ausschied. Nach Lösen in 20 ccm Methanol versetzte man es mit einer Lösung von 1.1 g Benzaldehyd in 5 ccm Methanol, wobei die Benzyliden-verbindung sofort ausfiel. Aus Benzol/Methanol (1 : 1) farblose Prismen vom Schmp. 153°, Ausb. 85%. Die Benzylidenverbindung entstand auch aus freiem Triazol bei dreitägigem Stehenlassen mit Benzaldehyd in Benzol.

C ₂₁ H ₁₆ N ₄ (324.4)	Ber. C 77.75	H 4.97	N 17.27	Gef. C 77.42	H 4.80	N 17.16
--	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

1-Diacetylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol entstand bei 2stdg. Erhitzen von 4.7 g (20 mMol) 1-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol in 50 ccm Acetanhydrid mit 5 g Natriumacetat und 5 g Pyridin im siedenden Wasserbad. Beim Eingießen in kaltes Wasser schied es sich als Öl ab,

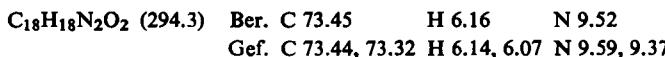
²⁰⁾ Dargestellt nach R. HUISGEN, J. SAUER, H. J. STURM und J. H. MARKGRAF, Chem. Ber. 93, 2106 [1960].

welches beim Reiben kristallisierte. Aus Methanol farblose Rhomben vom Schmp. 108°, Ausb. 6.1 g (95%).

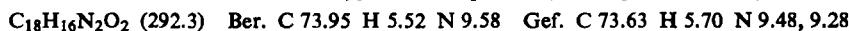


3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol aus 1-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol durch Abbau mit salpetriger Säure: 1.4 g (6 mMol) des Aminotriazols wurden in siedender konz. Salzsäure gelöst. Aus der auf 25° abgekühlten Lösung fiel nach Zusatz von 1 g NaNO₂, gelöst in 20 ccm Wasser, alsbald das Diphenyltriazol aus. Aus Benzol Schmp. 192°, Ausb. 95%. Die Verbindung ergab mit authent. *3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol*¹³⁾ keine Schmp.-Erniedrigung.

3.4-Diphenyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(5)-äthylester durch Thermolyse von VII in Gegenwart von Zimtsäure-äthylester: Aus einem Gemisch von 7.3 g (30 mMol) VII und 25 g Zimtsäure-äthylester wurden beim Erhitzen im Ölbad bei 190–195° (Badtemperatur) innerhalb von 2 Stdn. 628 ccm Stickstoff abgegeben. Die Destillation ergab neben Zimtsäureester ein Öl vom Sdp._{0.05} 156–160°, welches vorwiegend aus 1-Trimethylsilyl-3.4-diphenyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(5)-äthylester (XI) bestand. Durch Alkoholyse und Kristallisation aus Äthanol entstanden 5.5 g *3.4-Diphenyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(5)-äthylester* vom Schmp. 141°.



3.4-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (XII): Eine Lösung von 1.8 g (6 mMol) des vorstehenden Esters in 100 ccm Chloroform ließ man mit 0.96 g *Brom* 2 Tage stehen, schüttelte mit 2 g NaHCO₃ in 50 ccm Wasser aus, trocknete mit Na₂SO₄ und erhielt nach Abziehen des Chloroforms i. Vak. 80% XII. Schmp. 156° (aus 50-proz. Äthanol).



Die erhaltene Verbindung war identisch mit einem Präparat, dargestellt nach W. BORSCHÉ und H. HAHN⁹⁾.

Fumarsäure-bis-trimethylsilylester: Beim Rückflußkochen von 10 g *Fumarsäure* in 30 g *Hexamethyl-disilazan* und 60 ccm Benzol unter Rühren entstand in 95-proz. Ausb. der *Fumarsäure-bis-trimethylsilylester*; Sdp.₁₄ 123° und Schmp. 64° stimmten mit den Angaben von F. A. HENGLEIN und Mitarbb.²¹⁾ überein, die den Ester in geringerer Ausbeute (46%) aus Trimethylchlorsilan und Fumarsäure erhalten hatten.

I-Trimethylsilyl-3-phenyl-Δ²-pyrazolin-dicarbonsäure-(4.5)-bis-trimethylsilylester (XIII) durch Thermolyse von VII in Fumarsäure-bis-trimethylsilylester: Beim Erhitzen von 8.7 g (40 mMol) VII in 25 g Fumarsäure-bis-trimethylsilylester wurden innerhalb von 3 Stdn. bei 170–180° (Badtemp.) 98% der berechneten Menge N₂ freigesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich XIII als Öl vom Sdp._{0.2} 145–150° in 66-proz. Ausb. isolieren.



Abbau von XIII zu 3-Phenyl-pyrazol: Durch Alkoholyse von XIII wurde *3-Phenyl-Δ²-pyrazolin-dicarbonsäure-(4.5)* vom Schmp. 184–187° erhalten, deren Suspension in Schwefelkohlenstoff man mit der stöchiometrischen Menge *Brom* versetzte. Nach 4 Tagen (Öfteres Umschütteln bei Raumtemperatur) war als Oxydationsprodukt in 66-proz. Ausb. *3-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5)* (XIV) vom Schmp. 235° (Lit.¹⁰⁾: 235° entstanden, die durch Erhitzen auf 290° zu *3-Phenyl-pyrazol* decarboxylierte. Es schmolz nach Sublimation i. Vak. bei 76° und erwies sich mit einem nach L. KNORR²²⁾ dargestellten Präparat nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch.

²¹⁾ F. A. HENGLEIN, G. ABELSNES, H. HENEKA, K. LIENHARD, PR. NAKHRE und K. SCHEINOST, Makromolekulare Chem. 24, 1 [1957].

1-Trimethylsilyl-5-trimethylsilylamino-tetrazol (XVIII): 20.6 g (200 mMol) *5-Amino-tetrazol-H₂O*¹⁷⁾ wurden mit 64.4 g (400 mMol) *Hexamethyl-disilazan* unter Röhren 12 Stdn. rückfließend gekocht (Heizbadtemp. 150°). Nach Destillation bei 0.2 Torr/105° erstarrte XVIII zu farblosen Prismen vom Schmp. 69–70°. Ausb. 60%.

C₇H₁₉N₅Si₂ (229.5) Ber. C 36.64 H 8.34 5-Amino-tetrazol 37.08
Gef. C 36.99 H 8.35 5-Amino-tetrazol 37.51

Thermolyse von XVIII: 11.5 g (50 mMol) XVIII wurden 14 Stdn. im Ölbad (Temp. 150 bis 160°) erhitzt. Bei 12 Torr ließen sich aus dem auf 25° erwärmten Reaktionsprodukt 2.0 g (35%) *Trimethylsilyl-azid* (XIX) in eine gekühlte Vorlage kondensieren. Die anschließende Destillation des Rückstandes lieferte 3.3 g *N,N'-Bis-trimethylsilyl-carbodiimid* (V), durch IR-spektroskopischen Vergleich mit früheren Präparaten³⁾ identifiziert.

Zur Analyse von XIX wurden Mengen zwischen 600 und 800 mg eingewogen, hydrolysiert und in Na-acetatgepufferter Lösung nach MOHR mit n/10 AgNO₃ titriert.

C₃H₉N₃Si Ber. N₃ 36.48 Gef. N₃ 36.10

XIX aus Hexamethyl-disilazan und Stickstoffwasserstoffsäure: 16.1 g (100 mMol) Hexamethyl-disilazan vereinigte man unter Schütteln mit einer über P₂O₅ getrockneten, auf 0° abgekühlten Lösung von 12.9 g (300 mMol) HN₃ in 200 ccm Äther. Nach 24 stdg. Aufbewahren bei –5° wurde das ausgefallene Ammoniumazid durch Druckfiltration abgetrennt, und das Filtrat fraktioniert. Drehbanddestillation von XIX unter Normaldruck ergab Sdp. 95°. Ausb. 14.3 g (62%). Die Substanz war mit dem durch Thermolyse von XVIII dargestellten Produkt identisch.

XIX aus Natriumazid und Trimethylchlorsilan: 9.8 g (150 mMol) Natriumazid und 16.3 g (150 mMol) Trimethylchlorsilan wurden in 75 ccm Tetrahydrofuran 48 Stdn. gerührt und unter Rückfluß erhitzt. Drehbanddestillation der vom NaCl befreiten Lösung ergab XIX in 81-proz. Ausb., IR-spektroskopisch identifiziert mit den oben hergestellten Produkten.

Trimethylsilyl-triphenylphosphin-imin (XX): Beim Erwärmen von 6.9 g (60 mMol) XIX mit 14.5 g (55 mMol) *Triphenylphosphin* setzte bei einer Heizbadtemperatur von 110° lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Während die Temperatur innerhalb von 4 Stdn. allmählich auf 140° gebracht wurde, spalteten sich 1320 ccm N₂ ab (0.98 Moläquiv.). Bei der Destillation des Reaktionsgemisches ging XX bei 170–171°/0.06 Torr ohne Rückstand über. Ausb. 18.7 g (97%). Farblose Kristalle vom Schmp. 76–77° aus Acetonitril.

C₂₁H₂₄NPSi (349.5) Ber. C 72.17 H 6.92 N 4.01 Gef. C 72.95 H 6.80 N 4.08, 3.82

I-Trimethylsilyl-1,2,3-triazol-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester (XXIII): bildete sich in 85-proz. Ausb. bei 12 stdg. Erhitzen von 2.3 g XIX (20 mMol) mit 2.9 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* (XXI) auf 110–120° (Badtemp.). Sdp._{0,1} 141°; Schmp. 39–41° (Prismen). C₉H₁₅N₃O₄Si (257.3) Ber. C 42.01 H 5.88 N 16.33 Gef. C 41.55 H 5.61 N 16.36, 16.18

Durch Hydrolyse entstand aus XXIII quantitativ *1,2,3-Triazol-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester* (XXV) vom Schmp. 131°, keine Schmp.-Erniedrigung mit einem anderen Präparat¹⁸⁾.

4(5)-Phenyl-1(3)-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (XXIV): Ein Gemisch von 5.8 g (50 mMol) XIX und 7.5 g *Phenylacetylen* (XXII) lieferte, 24 Stdn. auf 120° und anschließend noch 15 Stdn. auf 170° erhitzt, bei der Destillation 64% XXIV vom Sdp._{0,1} 98°.

C₁₁H₁₅N₃Si (217.4) Ber. C 60.77 H 6.96 N 19.34 Gef. C 60.77 H 6.90 N 19.36, 19.53

Das Hydrolyseprodukt von XXIV, welches in quantitat. Ausb. anfiel, war identisch mit dem von L. W. HARTZEL und F. R. BENSON¹⁹⁾ beschriebenen *4-Phenyl-1,2,3-triazol*. Die IR- und UV-Spektren beider Produkte stimmten überein.

²²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 696 [1895].