

Synthese von Fluorsilylenolaten, Aminosilylenolaten, -ethern und Aldolkondensaten

Synthesis of Fluorosilylenolates, Aminosilylenolates, -ethers, and Aldol Condensates

Thomas Büschen, Wibke Dietz, Uwe Klingebiel, Mathias Noltemeyer und
Yvonne Schwerdtfeger

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

Reprint requests to Prof. Dr. U. Klingebiel. Fax: +49(0)551 39-3373. E-mail: uklinge@gwdg.de

Z. Naturforsch. **2007**, 62b, 1358–1370; received April 23, 2007

Depending on the reaction conditions, ketones react with *n*-BuLi, *tert*-BuLi or lithium diisopropylamide to give enolates or alcoholates. In the reaction of *tert*-butylmethylketone with *n*-BuLi followed by fluorosilanes, the fluorosilyl-enolates $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{SiFRR}')\text{CMe}_3$ (**1–4**) and fluorosilyl-ethers $\text{Me}_3\text{C}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{C}-\text{O}-\text{SiFRR}'$ (**5–8**) [$\text{R}, \text{R}' = \text{Me}$ (**1, 5**); F, CMe_3 (**2, 6**); $\text{F}, \text{C}_6\text{H}_5$ (**3, 7**); F, CHMe_2 (**4, 8**)] are formed. Using *tert*-butylmethylketone, *n*-BuLi and $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiF}_2$, isobutene and the fluorosilyl-enolate of acetaldehyde $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{SiF}(\text{CMe}_3)_2$ (**9**) are obtained. Diisopropylketone reacts with Me_3CLi and fluorosilanes to give the fluorosilyl-enolates $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{SiFRR}')\text{CHMe}_2$ (**10, 11**) and -ethers, $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me}_2\text{HC})_2\text{C}-\text{O}-\text{SiFRR}'$ (**12, 13**) [$\text{R}, \text{R}' = \text{Me}$ (**10, 11**); F, CMe_3 (**12, 13**)] whereas only the silylethers $\text{R}(\text{Me})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}-\text{O}-\text{SiFRR}'$ [$\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{Me}, \text{Me}$ (**14**); $\text{C}_6\text{H}_5, \text{F}, \text{Me}$ (**15**)] are generated in the reaction of $\text{H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{O}$ with lithium-alkyls and fluorosilanes. 1-Di(*tert*-butyl)fluorosiloxy-1-cyclohexene (**16**) is the product of the reaction of lithiated cyclohexanone and $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiF}_2$. A side reaction of the enolate formation is often a condensation releasing water. For that reason, acyclic and cyclic siloxanes may appear as by-products, *e. g.* disiloxane (**17**) using $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiF}_2$, cyclotrisiloxane $(\text{Me}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{O})_3$ (**18**) using $\text{Me}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiF}_2$, or cyclotetrasiloxane $(\text{Me}_3\text{CSiF}-\text{O})_4$ (**19**) using Me_3CSiF_3 in these reactions. Attempts to prepare the enolate of cyclopentanone in the reaction with lithium diisopropylamide lead to the formation of 2,5-dicyclopentylidenepentanone (**20**). The 3,5,7-triphenyl-3-methyl-4,6-hexadienephenone (**21**) is an aldol condensate of $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}$. Lithium-*tert*-butylmethylenolate reacts with fluorosilyl-enolates **1–3** or SiF_4 to give bis(enolato)silanes, $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CMe}_3)\text{O})_2\text{SiRR}'$ [$\text{R}, \text{R}' = \text{Me}$ (**22**); F, CMe_3 (**23**); $\text{F}, \text{C}_6\text{H}_5$ (**24**);] and the tris(enolato)silanes $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CMe}_3)\text{O})_3\text{SiR}$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (**25**); F (**26**)]. Aminosilyl-enolates $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{O}-\text{SiR}'\text{R}''-\text{NHR})\text{CMe}_3$ are obtained in reactions of fluorosilyl-enolates with lithium amide [**27**: $\text{R} = \text{CMe}_3, \text{R}' = \text{Me}, \text{R}'' = \text{Me}$; **28**: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = \text{F}, \text{R}'' = \text{CMe}_3$]. Results of the crystal structure determinations of **17**, the *cis*-isomer of **18**, one *trans*-isomer of **19**, the pentanone **20**, and the hexadienephenone **21** are reported.

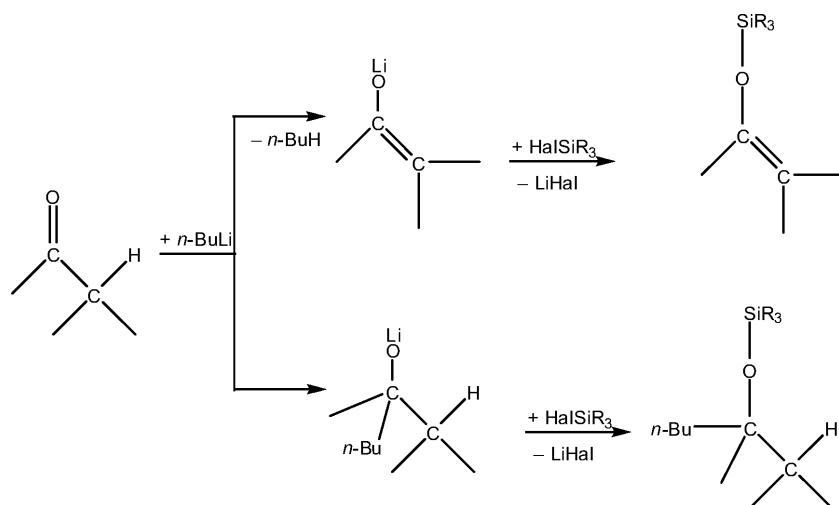
Key words: Keto-Enol Tautomerism, Fluorosilylenolates, Fluorosilylethers, Aldol Condensates, Cyclosiloxanes

Einleitung

Keto-Enol-Tautomere sind strukturisomere Verbindungen, die sich in der Position eines H-Atoms und einer Doppelbindung unterscheiden. Da generell die Kombination von $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{O}-\text{H}$ -Bindungen energiereicher ist als die Kombination von $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen, liegt das Gleichgewicht meist auf der Seite der Ketoform. Elektropositive Elemente oder Ionen, z. B. Silylgruppen oder das Lithiumion, bilden mit Carbonyl-Verbindungen, die in α -Position aciden Wasserstoff gebunden ha-

ben, Silyl-enolether bzw. Lithium-Enolate. In Konkurrenz zur Enolatbildung steht in der Reaktion der Carbonylverbindungen mit Lithiumalkylen die Additionsreaktion und somit die Lithiumalkoholat-Bildung mit anschließender Silylether-Bildung (Schema 1).

Zur Vermeidung der Lithiumalkoholat-Bildung werden in diesen Reaktionen meist Lithiumamide, z. B. Lithium diisopropylamid (LDA), eingesetzt. Enolate finden in Aldol-Reaktionen, Claisen- und Knoevenagel-Kondensationen oder Michael-Additionen Verwendung. Funktionelle Silyl-enolate sind in der Lite-



Schema 1.

ratur kaum beschrieben [1]. Fluorsilyl-enolate sind bislang unbekannt.

In dieser Arbeit stellen wir die Synthese erster Fluorsilyl-enolate, Aminosilyl-enolate und Bis- und Tris(enolato)-silane vor, beschreiben isolierte Nebenprodukte wie Silylether, Siloxane und Aldolkondensationsprodukte und diskutieren die Kristallstrukturanalysen der erhaltenen Siloxane, eines Cyclopentanons und eines Hexadienphenons.

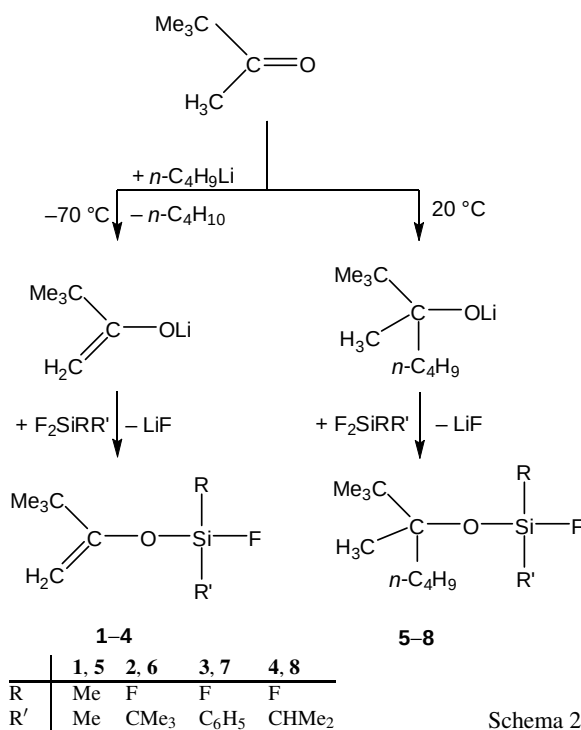
Ergebnisse und Diskussion

Fluorsilyl-enolate und Fluorsilyl-ether

Zur Darstellung der Fluorsilyl-enolate wurden *tert*-Butylmethylketon, Diisopropylketon, Cyclohexanon oder Phenylmethylketon nach Literaturvorschriften bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Lithiumalkylen oder -diisopropylamid metalliert.

Die Reaktivität der erhaltenen Lithium-enolate ist vom Oligomerisationsgrad und somit u. a. von der Art des verwendeten Lösungsmittels abhängig. Zum Beispiel kristallisiert das Lithium-enolat des Pinakolins (3,3-Dimethyl-2-butanon) aus Hexan als solvatreies Hexamer [2] und aus THF als Tetramer mit Li_4O_4 -Würfelstruktur [3], in dem die Lithiumatome von je einem THF-Molekül koordiniert sind. Die Reaktivität des Enolats steigt mit sinkendem Oligomerisationsgrad.

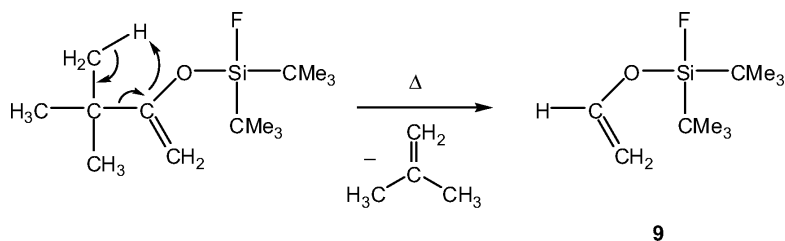
Bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ reagiert *tert*-Butylmethylketon mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in *n*-Hexan bevorzugt zum Enolat, bei Raumtemperatur zum Alkoholat. In Reaktionen mit Fluorsilanen werden daher sowohl Fluorsilyl-enolate (2-Fluorsiloxy-3,3-dimethyl-1-butene) (**1–4**) als auch



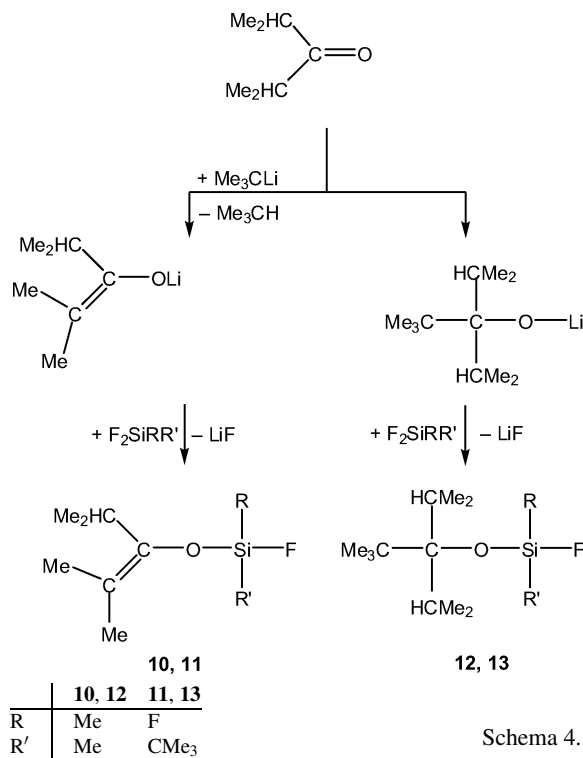
Schema 2.

-ether (3-Fluorsiloxy-2,2,3-trimethylheptane) (**5–8**) erhalten (Schema 2).

Die Signale der H-Atome der $\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe von **1–4** haben in den ^1H -NMR-Spektren eine chemische Verschiebung im Bereich von 4.1–4.5 ppm. Die Kohlenstoffatome der Doppelbindung treten in den ^{13}C -NMR-Spektren bei 89 ppm für den $=\text{CH}_2$ - und bei 164 ppm für den $=\text{C}-\text{O}$ -Teil in Resonanz.



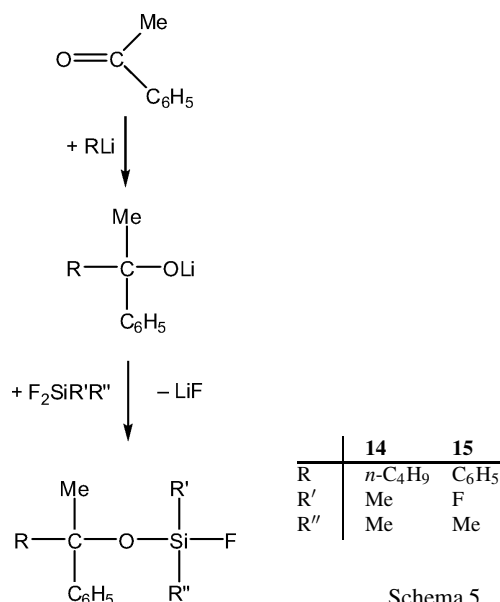
Schema 3.



Die Silyl-ether **5–8** haben ein Chiralitätszentrum, d. h. die Verbindungen treten in zwei Enantiomeren auf. Auf Grund der Chiralität sind die Fluoratome sowohl von **6** als auch von **7** chemisch nicht äquivalent und zeigen in den ¹⁹F-NMR-Spektren einen AB-Typ. Die ²J_{FAFB}-Kopplung von **7** ist mit 61.5 Hz bemerkenswert groß.

Der Versuch, das Lithium-enolat des *tert*-Butylmethylketons mit Di-*tert*-butyldifluorsilan umzusetzen, erforderte Reaktionstemperaturen oberhalb von 50 °C. Unter *i*-Buten-Abspaltung entstand das Silyl-enolat **9** (Schema 3).

Diisopropylketon zeigt ein dem *tert*-Butylmethylketon analoges Reaktionsverhalten. Niedrige Temperaturen begünstigen die Enolat- und höhere die Alkoholatbildung. Als Lithiierungsreagenz wurde in diesen



Reaktionen *tert*-Butyllithium als 15%ige Lösung in *n*-Pentan eingesetzt. *n*-Butyllithium und Methylolithium führten weitgehend zur Lithiumalkoholat-Bildung (Schema 4).

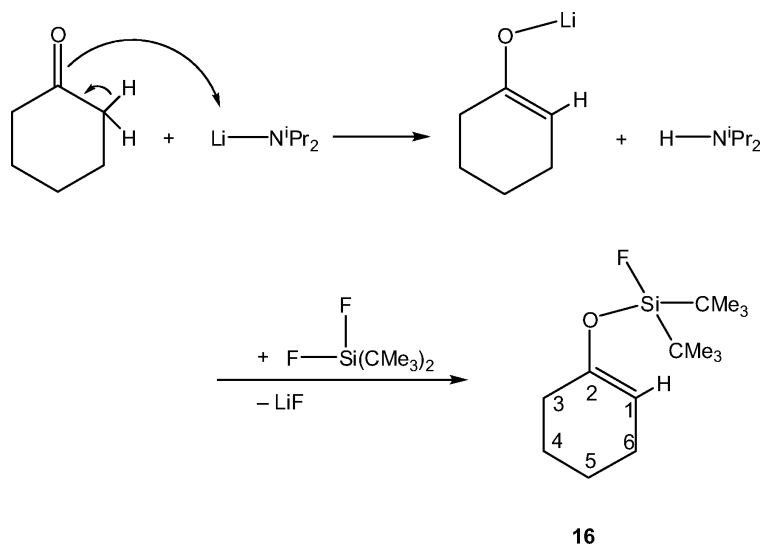
Methylphenylketon reagiert mit den Lithiumorganen LiR (R = *n*-C₄H₉, C₆H₅) unter Addition zum Lithiumalkoholat, das mit Fluorsilanen die Fluorsilyl-ether **14**, **15** bildet (Schema 5).

Bei der Lithiierung des Methylphenylketons entstand als Nebenprodukt das Aldolkondensat (3,5,7-Triphenyl-3-methyl-4,6-hexadienyl)-phenon (**21**, s. u.).

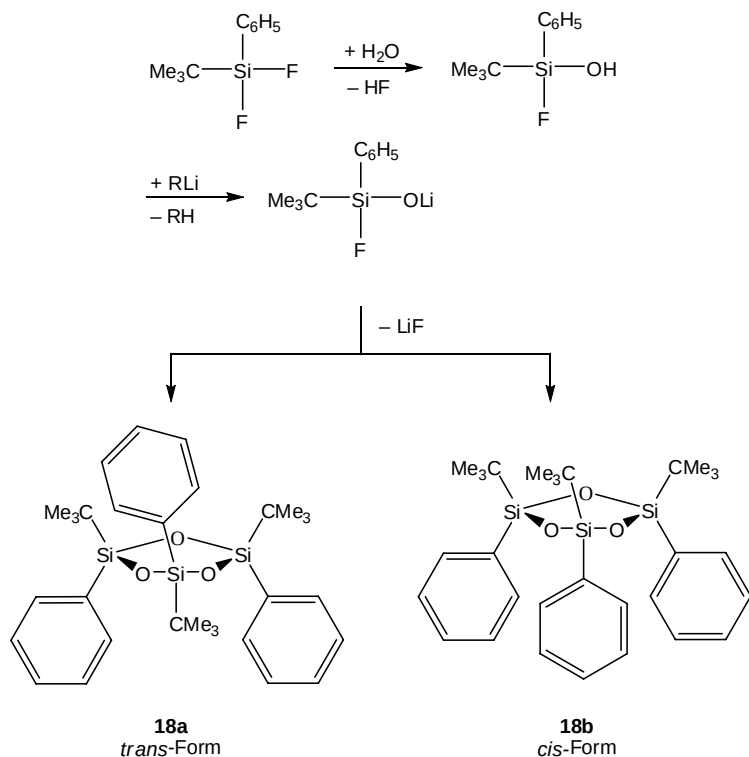
Zur Verhinderung der Lithiumalkoholat-Bildung wurde im Folgenden das sterisch anspruchsvolle Lithiumdiisopropylamid als Base eingesetzt und das Enolat des Cyclohexanons hergestellt. Dieses reagiert mit (Me₃C)₂SiF₂ zum Silyl-enolat **16** (Schema 6).

Siloxane und 2.5-Dicyclopentyliden-cyclopentanone als Kondensationsprodukte

Durch in Alkohol-Kondensationen freigesetztes Wasser wurde bei der Synthese von **16** als Nebenpro-



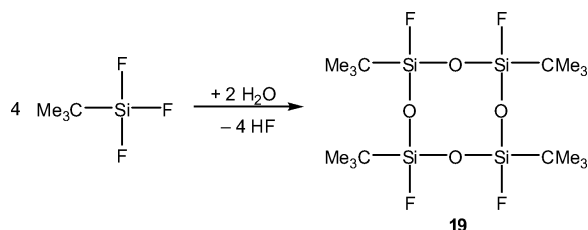
Schema 6.



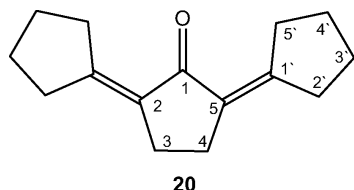
Schema 7.

dukt das Disiloxanol $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiF}-\text{O}-\text{SiOH}(\text{CMe}_3)_2$ (**17**) [4] erhalten. Bei der Umsetzung des Lithiumcyclohexenolats mit $\text{Me}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiF}_2$ oder Me_3CSiF_3 konnten aus den unübersichtlichen Produktgemischen nur das Cyclotrisiloxan $(\text{Me}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{O})_3$ (**18**) [5] (Schema 7) bzw. das Cyclotetrasiloxan $(\text{Me}_3\text{CSiF}-$

$\text{O})_4$ (**19**) [6] (Schema 8) isoliert werden. Vom Cyclotrisiloxan **18** wurden NMR-spektroskopisch das *trans*- und *cis*-Isomer im Verhältnis 10:1 gefunden. Vom *cis*-Isomer **18b** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan röntgentaugliche Einkristalle erhalten.



Schema 8.



In den NMR-Spektren von **19** sind vier Strukturisomere, ein *cis*- und drei *trans*-Isomere, erkennbar.

Von einem *trans*-Isomer mit benachbarten *tert*-Butylgruppen bzw. Fluoratomen wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

Bei Versuchen, das Enolat des Cyclopentanons mit $\text{LiN}(\text{CHMe}_2)_2$ herzustellen und mit Fluorsilanen umzusetzen, erfolgte eine zweifache Aldolkondensation. Isoliert wurde das 2,5-Dicyclopentylidenpentanon (**20**) [7], das kristallstrukturanalytisch untersucht wurde.

Kristallstruktur des 1,1,3,3-Tetra-*tert*-butyl-3-fluor-1,3-disiloxan-1-ols (**17**) [4]

Kristalle des Fluorsiloxanols **17** wurden aus einer Hexanlösung erhalten. **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 1).

Der Si–O–Si-Winkel ist mit 155 °C trotz der gestaffelten Anordnung der *tert*-Butylgruppen stark aufgeweitet. Die Moleküle sind im Kristall durch Wasserstoffbrücken, die jeweils zwischen dem Fluoratom eines Moleküls und der Hydroxylgruppe eines anderen Moleküls ausgebildet werden, verknüpft.

Kristallstruktur des *cis*-1,3,5-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphenyl-cyclotrisiloxans (**18b**) [5]

Verbindung **18b** kristallisiert aus *n*-Hexan in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmca$. Der Sechsring des Moleküls ist nicht planar.

Das Sauerstoffatom O(1) befindet sich 4.5 pm, die Atome O(2) und O(2A) 14.2 pm oberhalb der Ebene der drei Siliciumatome (Abb. 2).

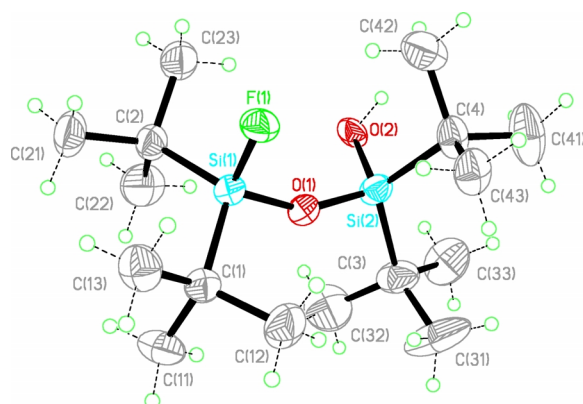


Abb. 1. Molekülstruktur von **17** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–F(1) 159.9(1), Si(1)–O(1) 163.2(2), Si(1)–C(1) 188.0(4), Si(2)–O(1) 164.1(2), Si(2)–O(2) 167.6(1), Si(2)–C(4) 186.4(4); F(1)–Si(1)–O(1) 108.6(1), C(1)–Si(1)–C(2) 118.8(2), O(1)–Si(2)–O(2) 112.8(1), C(4)–Si(2)–C(3) 120.4(2), Si(1)–O(1)–Si(2) 155.4(2).

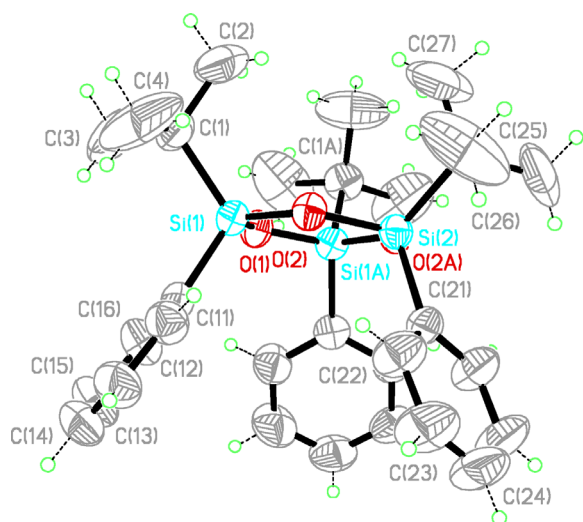


Abb. 2. Molekülstruktur von **18b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–O(2) 162.7(2), Si(1)–O(1) 164.7(1), Si(1)–C(11) 186.6(2), Si(1)–C(1) 88.1(2); O(2)–Si(1)–O(1) 107.2(1), Si(1)–O(1)–Si(1A) 132.4(1), Si(1)–O(2)–Si(2) 131.4(1).

Kristallstruktur des 2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-2,4,6,8-tetrafluor-cyclotetrasiloxans (**19**) [6]

Verbindung **19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 3).

Der achtegliedrige Ring ist nicht planar und liegt in Sesselkonformation vor.

Durch die vier Siliciumatome lässt sich eine Ebene legen. Die Sauerstoffatome O(1) und O(1A) befinden

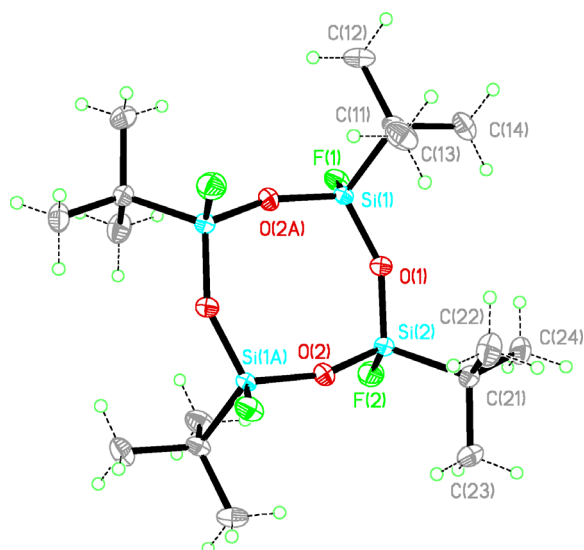


Abb. 3. Molekülstruktur des Cyclotetrasiloxans **19** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–F(1) 158.6(2), Si(1)–O(1) 161.6(2), Si(1)–C(11) 185.1(2), Si(2)–O(2) 162.4(2); O(1)–Si(1)–O(2) 110.9(1), Si(1)–O(1)–Si(2) 154.1(1), O(1)–Si(2)–O(2) 110.3(1), Si(1)–O(2)–Si(2) 158.2(1).

sich in einem Abstand von 13.4 pm oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene, die Atome O(2) und O(2A) entsprechend 18.4 pm.

Kristallstruktur des 2,5-Dicyclopentyliden-cyclopentanons (**20**)

Einkristalle des Cyclopentanons **20** der Raumgruppe $P2_1/n$ wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten (Abb. 4).

Synthese und Kristallstruktur des 3,5,7-Triphenyl-3-methyl-4,6-hexadienyl-phenons (**21**)

Die Verbindung **21** ist als Nebenprodukt bei der Darstellung der Silylether nach Schema 5 aus drei Aldolkondensationen entstanden und bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert (Abb. 5).

Bei der intramolekularen Aldolkondensation werden bevorzugt Ringe gebildet, die am wenigsten gespannt sind, also fünf- oder sechsgliedrige Ringe [7]. Das kann man an den Bindungswinkeln des Produkts gut erkennen, denn diese betragen an C(2) und C(3) 111.08° bzw. 109.14° und an C(4), C(5), C(6) und C(7) 117–123°. Die Atome C(3)–C(7) des sechsgliedrigen Rings bilden ei-

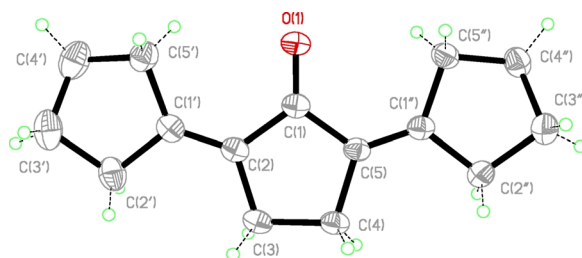


Abb. 4. Molekülstruktur des Cyclopentanons **20** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: O(1)–C(1) 122.8(2), C(1)–C(2) 148.1(2), C(1')–C(2) 133.2(3), C(1')–C(2') 150.7(3), C(1'')–C(5) 133.1(3), C(2)–C(3) 151.3(2), C(3)–C(4) 152.9(3), C(4)–C(5) 151.7(2); O(1)–C(1)–C(2) 126.2(2), C(5)–C(1)–C(2) 107.7(1), C(2)–C(1')–C(2') 123.3(2), C(2)–C(1')–C(5') 127.7(2), C(2')–C(1')–C(5') 109.1(2), C(1')–C(2)–C(3) 125.1(2), C(1)–C(2)–C(3) 109.5(2),

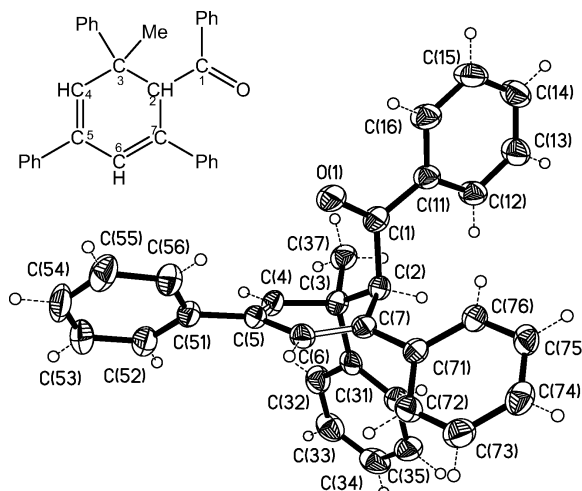
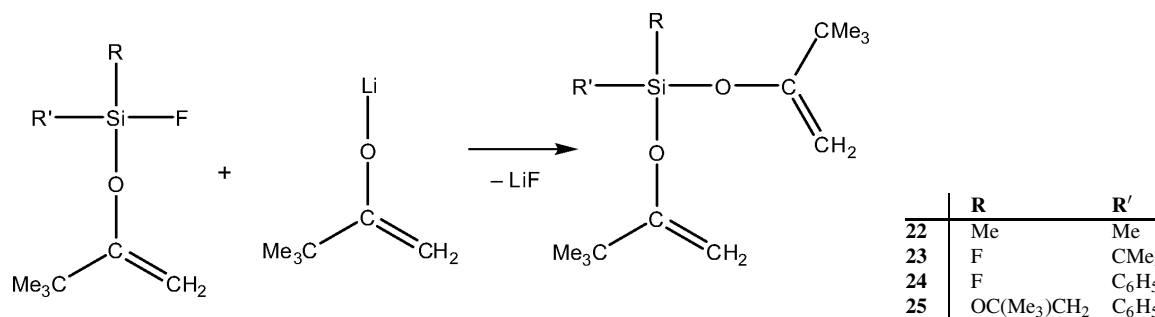


Abb. 5. Molekülstruktur des Phenons **21** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: O(1)–C(1) 122.2(2), C(1)–C(11) 149.9(3), C(1)–C(2) 154.0(3), C(2)–C(7) 152.1(3), C(2)–C(3) 155.6(3), C(3)–C(4) 152.3(3), C(3)–C(37) 153.7(3), C(3)–C(31) 154.1(3), C(4)–C(5) 133.3(3), C(5)–C(6) 145.5(3), C(5)–C(51) 148.9(3), C(6)–C(7) 134.3(3); O(1)–C(1)–C(11) 118.8(2), O(1)–C(1)–C(2) 119.7(2), C(11)–C(1)–C(2) 121.4(2), C(7)–C(2)–C(1) 108.9(2), C(7)–C(2)–C(3) 111.1(2), C(4)–C(3)–C(31) 108.5(2), C(5)–C(4)–C(3) 122.1(2), C(4)–C(5)–C(6) 119.1(2), C(6)–C(5)–C(51) 119.2(2), C(7)–C(6)–C(5) 122.8(2), C(6)–C(7)–C(71) 122.9(2), C(6)–C(7)–C(2) 117.2(2).

ne Ebene, aus der C(2) herausragt. Somit nimmt der sechsgliedrige Ring eine Envelop-Konformation ein.

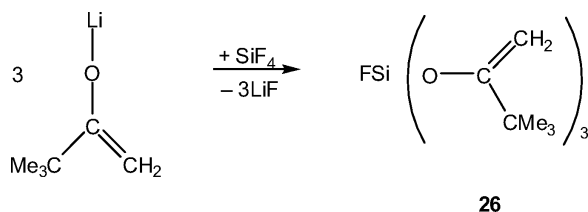
Nebenprodukte bei der Synthese der Fluorsilylenolate sind außer den Fluorsilylethern die Bis(enolato)-silane **22–24**. In guten Ausbeuten werden diese



1–3

22–25

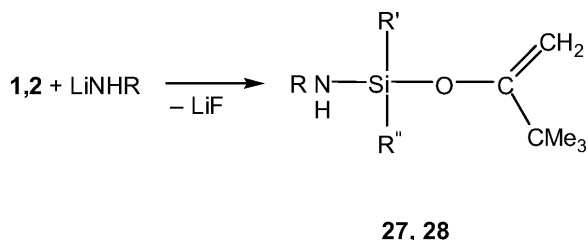
Schema 9.



Schema 10.

Fluorfunktionelle Silyl-enolate sind geeignete Bausteine für die Synthese von Aminosilyl-enolaten. So reagiert z. B. **1** mit Lithium-*tert*-butylamid zu **27**, und **2** mit lithiiertem Anilin zum Anilinosilyl-enolat **28** (Schema 11).

(Silylamino)silyl-enolate werden in Reaktionen der Aminofluorsilane mit Lithium-enolaten erhalten, (Schema 12).



	27	28
R	CMe ₃	Ph
R'	Me	F
R''	Me	CMe ₃

Schema 11.

nach Schema 9 aus Fluorsilyl-enolaten und Lithium-enolaten erhalten.

Als Nebenprodukt der Darstellung von **24** wird das Bis(enolato)-silan **25** isoliert.

In der Reaktion des Lithium-3,3-dimethyl-2-butenolats mit SiF₄ entsteht das Tris(3,3-dimethyl-1-buten-2-olato)fluorsilan (**26**) (Schema 10).

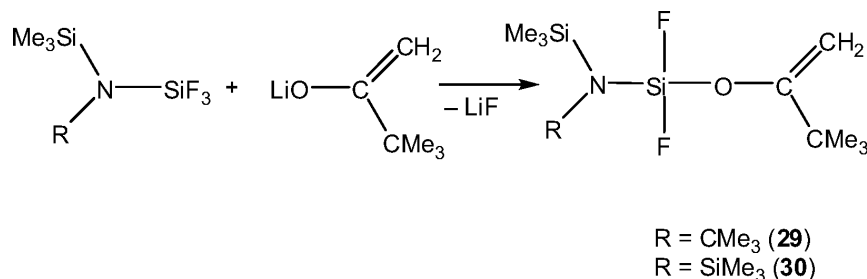
Experimenteller Teil

Die Reinheit der isolierten Substanzen wurde kernresonanzspektroskopisch und – soweit möglich – gaschromatographisch gesichert. Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an den Geräten Finnigan MAT 8200 oder MAT 9500 bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV. Für ¹⁹F-NMR-Spektren wurden Bruker AC 200- und AC 250-Kernresonanzspektrometer eingesetzt. Die übrigen Kerne wurden an Bruker M 250-, MSL-400 oder AVANCE 500-Geräten vermessen. Die Messungen erfolgten unter Verwendung folgender Standards: TMS (intern) für ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und C₆F₆ (intern) für ¹⁹F. Die Konzentration der Proben betrug ca. 20 % in CDCl₃ für ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektren und ca. 5 % für ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren.

2-(Fluordimethylsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (**1**)

3-(Fluordimethylsiloxy)-2,2,3-trimethylheptan (**5**)

Zu 0.2 Mol Pinakolin in 100 mL *n*-Hexan wird bei –70 °C die äquimolare Menge an *n*-Butyllithium (23 %ig in



Schema 12.

n-Hexan) gegeben. In einen Kolben werden 0.2 Mol Difluordimethylsilan in 100 mL *n*-Hexan bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ einkondensiert und das dargestellte Lithiumsalz zugetropft. Nach 1 h Rühren bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das überschüssige Difluordimethylsilan ausgekocht und in einer Kühlfalle aufgefangen. Anschließend wird das Rohprodukt im Hochvakuum in eine Kühlfalle einkondensiert und schließlich fraktioniert destilliert.

Verbindungen 2–4 und 6–8

0.2 Mol Pinakolin in 100 mL *n*-Hexan werden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit ebenfalls 0.2 Mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Danach wird das Lithiumsalz zu 0.2 Mol *tert*-Butyltrifluorsilan (**2**, **6**), Trifluor-phenylsilan (**3**, **7**) bzw. Diisopropyldifluorsilan (**4**, **8**) in 100 mL *n*-Hexan bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ getropft und die Lösung anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Schließlich wird die Reaktionslösung 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Hochvakuum vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Bei der fraktionierten Destillation bei vermindertem Druck erhält man die Verbindungen **2–4** und **6–8** rein.

2-(Fluordimethylsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (**1**)

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{FOSi}$ (176.3): Ausb. 24 %. – Sdp. $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 1013 mbar. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 176 (100) $[\text{M}]^+$, 161 (100) $[\text{M}-\text{Me}]^+$. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.29 (d, 6 H, $^3J_{\text{HF}}$ = 6.0 Hz, F–Si(CH₃)₂), 1.07 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 4.16 (m, 1 H, C=CH_A), 4.21 (m, 1 H, C=CH_B). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = –3.08 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 18.4 Hz, F–Si(CH₃)₂), 27.86 (s, C(CH₃)₃), 36.22 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1.3 Hz, C(CH₃)₃), 88.35 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 0.7 Hz, C=CH₂), 165.50 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 1.1 Hz, O–C=CH₂). – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = 30.46 (sept, $^3J_{\text{FH}}$ = 6.1 Hz, F–Si(CH₃)₂). – $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = –1.28 (d, $^1J_{\text{SiF}}$ = 287.7 Hz, F–Si(CH₃)₂).

2-(*tert*-Butyldifluorsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (**2**)

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{F}_2\text{OSi}$ (222.4): Ausb. 22 %. – Sdp. $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 19 mbar. – MS (EI) m/z (%) = 222 (8) $[\text{M}]^+$, 207 (65) $[\text{M}-\text{Me}]^+$. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.11 (s, 9 H, C–C(CH₃)₃), 1.12 (t, 9 H, $^4J_{\text{HF}}$ = 1.0 Hz, Si–C(CH₃)₃), 4.29–4.34 (m, 2 H, C=CH₂). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 15.93 (t, $^2J_{\text{CF}}$ = 19.5 Hz, F₂SiC(CH₃)₃), 25.25 (s, F₂SiC(CH₃)₃), 27.86 (s, C–C(CH₃)₃), 36.36 (t, $^4J_{\text{CF}}$ = 0.7 Hz, C–C(CH₃)₃), 89.82 (s, O–C=CH₂), 164.17 (O–C=CH₂). – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = 13.61 (SiF₂). – $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = –60.15 (t, $^1J_{\text{FSi}}$ = 302.3 Hz, SiF₂).

2-(Difluorphenylsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (**3**)

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{OSi}$ (242.3): Ausb. 25 %. – Sdp. $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 6.9×10^{-1} mbar. – MS (EI): m/z (%) = 242 (25) $[\text{M}]^+$, 227 (100) $[\text{M}-\text{Me}]^+$. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.21 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 4.43 (m, 1 H, C=CH_A), 4.48 (m, 1 H, C=CH_B), 7.49–7.84 (m, 5 H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 27.77 (s, C(CH₃)₃), 36.25 (t, $^4J_{\text{CF}}$ =

0.8 Hz, C(CH₃)₃), 90.45 (s, C=CH₂), 124.21 (t, $^2J_{\text{CF}}$ = 27.0 Hz, C₁ (Ph)), 128.42 (t, $^4J_{\text{CF}}$ = 0.7 Hz, C₃/C₅ (Ph)), 132.43 (s, C₄ (Ph)), 134.61 (t, $^3J_{\text{CF}}$ = 1.0 Hz, C₂/C₆ (Ph)), 164.18 (s, C=CH₂). – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = 22.36 (s, PhSiF₂). – $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = –71.19 (t, $^1J_{\text{SiF}}$ = 266.5 Hz, PhSiF₂).

2-(Diisopropylfluorsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (**4**)

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{FOSi}$ (232.4): Ausb. 26 %. – Sdp. $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 2×10^{-2} mbar. – MS (EI): m/z (%) = 232 (20) $[\text{M}]^+$, 217 (24) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 175 (100) $[\text{M}-\text{Bu}]^+$. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.0–1.4 (m, 14 H, Si–CH(CH₃)₂), 1.08 (s, 9 H, C–C(CH₃)₃), 4.12 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz, 1 H, C=CH_A), 4.15 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 1.7 Hz, $^5J_{\text{HF}}$ = 1.7 Hz, 1 H, C=CH_B). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 12.10 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 15.6 Hz, Si–CH(CH₃)₂), 16.60 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 1.37 Hz, Si–CH(CH₃)_A), 16.66 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 1.11 Hz, Si–CH(CH₃)_B), 28.04 (s, C–C(CH₃)₃), 36.50 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1.32 Hz, C–C(CH₃)₃), 87.09 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1.19 Hz, C=CH₂), 165.70 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 0.99 Hz, C=CH₂). – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = 9.21 (Si–F). – $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = –7.90 (d, $^2J_{\text{SiF}}$ = 313.05 Hz, Si–F).

3-(Fluordimethylsiloxy)-2,2,3-trimethylheptan (**5**)

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{FOSi}$ (234.4): Ausb. 40 %. – Sdp. $138\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 1013 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 219 (10) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 177 (100) $[\text{M}-\text{Bu}]^+$. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.17 (d, $^3J_{\text{HF}}$ = 6.0 Hz, 6 H, F–Si(CH₃)₂), 0.90 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 3 H, (CH₂)₃CH₃), 1.20 (s, 3 H, O–C–CH₃), 1.25–1.60 (m, 6 H, (CH₂)₃CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = –0.44 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 19.9 Hz, F–Si(CH₃)₂), –0.38 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 20.0 Hz, F–Si(CH₃)_B), 14.24 (s, (CH₂)₃CH₃), 20.99 (s, O–C–CH₃), 23.51 (s, CH₂ (3)), 25.63 (s, C(CH₃)₃), 26.61 (d, J_{CF} = 0.9 Hz, CH₂ (2)), 36.82 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1.1 Hz, CH₂ (1)), 38.86 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1.3 Hz, C(CH₃)₃), 82.56_{CF} (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 1.0 Hz, O–C–CH₃). – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = 33.05 (sept, $^3J_{\text{FH}}$ = 6.0 Hz, FSi(CH₃)₂). – $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = –9.75 (d, $^1J_{\text{SiF}}$ = 284.5 Hz, FSi(CH₃)₂).

3-(*tert*-Butyldifluorsiloxy)-2,2,3-trimethylheptan (**6**)

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{F}_2\text{OSi}$ (280.5): Ausb. 62 %. – Sdp. $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 19 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 265 (59) $[\text{M}-\text{Me}]^+$, 223 (100) $[\text{M}-\text{Bu}]^+$. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 3 H, (CH₂)₃CH₃), 0.94 (s, 9 H, C–C(CH₃)₃), 1.05 (t, $^4J_{\text{HF}}$ = 0.9 Hz, 9 H, Si–C(CH₃)₃), 1.27 (s, 3 H, O–C–CH₃), 1.28–1.65 (m, 6 H, (CH₂)₃CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.10 (s, (CH₂)₃CH₃), 16.11 (t, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.6 Hz, Si–C(CH₃)₃), 20.67 (s, O–C–CH₃), 23.48 (s, CH₂ (3)), 25.57 (s, C–C(CH₃)₃), 26.23 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 1.2 Hz, Si–C(CH₃)₃), 27.74 (s, CH₂ (2)), 36.57 (s, CH₂ (1)), 38.95 (dd, $^4J_{\text{CF}}$ = 0.4 Hz, $^4J_{\text{CF}}$ = 0.6 Hz, C–C(CH₃)₃), 84.46 (t, $^3J_{\text{CF}}$ = 1.3 Hz, O–C–CH₃). – $^{19}\text{F-NMR}$: δ = 18.87 (d, $^2J_{\text{FF}}$ = 67.9 Hz, Si–F_A), 19.61 (d, $^2J_{\text{FF}}$ = 67.9 Hz, Si–F_B). – $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = –62.89 (t, $^1J_{\text{SiF}}$ = 300.5 Hz, F₂SiC(CH₃)₃).

3-(Difluorphenylsiloxy)-2,2,3-trimethylheptan (7)

$C_{16}H_{26}F_2OSi$ (300.5): Ausb. 45 %. – Sdp. 73 °C / 1.5×10^{-2} mbar. – MS (EI): m/z (%) = 243 (53) $[M-Bu]^+$. – 1H -NMR: δ = 1.03 (t, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.09 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1.27 (s, 3 H, $OCCH_3$), 1.3–1.9 (m, 6 H, $(CH_2)_3CH_3$), 7.46–7.81 (m, 5 H, *Ph*-SiF₂). – ^{13}C -NMR: δ = 14.04 (s, CH_2CH_3), 20.98 (s, O–C– CH_3), 23.39 (s, CH_2 (3)), 25.55 (s, $C(CH_3)_3$), 28.60 (s, CH_2 (2)), 36.46 (d, $^4J_{CF}$ = 1.3 Hz, CH_2 (1)), 38.90 (dd, $^4J_{CF}$ = 0.6 Hz, $^4J_{CF}$ = 1.3 Hz, $C(CH_3)_3$), 85.65 (t, J_{CF} = 1.1 Hz, C–O), 126.54 (t, $^2J_{CF}$ = 29.6 Hz, C_1 (Ph)), 128.12 (t, $^4J_{CF}$ = 0.7 Hz, C_3/C_5 (Ph)), 131.61 (s, C_4 (Ph)), 134.44 (t, $^3J_{CF}$ = 1.0 Hz, C_2/C_6 (Ph)). – ^{19}F -NMR: δ = 28.21 (d, $^2J_{FF}$ = 61.9 Hz, SiF_A), 28.70 (d, $^2J_{FF}$ = 61.9 Hz, SiF_B). – ^{29}Si -NMR: δ = –74.75 (t, $^1J_{SiF}$ = 266.7 Hz, SiF₂).

3-(Diisopropylfluorsiloxy)-2,2,3-trimethylheptan (8)

$C_{16}H_{35}FOSi$ (290.5): Ausb. 10 %. – Sdp. 120 °C / 5×10^{-2} mbar. – MS (EI): m/z (%) = 233 (100) $[M-Bu]^+$. – 1H -NMR: δ = 0.90 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 3 H, CH_2-CH_3), 0.93 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 0.98–1.15 (m, 14 H, Si– $CH(CH_3)_2$), 1.04 (m, 2 H, $C_{(1)}H_2(n-Bu)$), 1.20 (s, 3 H, O–C– CH_3), 1.27 (m, 2 H, $C_{(2)}H_2(n-Bu)$), 1.53 (m, 2 H, $C_{(3)}H_2(n-Bu)$). – ^{13}C -NMR: δ = 13.24 (d, $^7J_{CF}$ = 0.5 Hz, $(CH_2)-CH_3$), 13.77 (d, $^2J_{CF}$ = 16.3 Hz, Si– $CH(CH_3)_2$), 17.10 / 17.14 (d, $^3J_{CF}$ = 1.7 Hz, Si– $CH(CH_3)_A$), 17.28 / 17.32 (d, $^3J_{CF}$ = 1.3 Hz, Si– $CH(CH_3)_B$), 23.71 (s, $C_3(n-Bu)$), 25.89 (s, C–C– $(CH_3)_3$), 26.78 (d, $^4J_{CF}$ = 2.0 Hz, O–C– CH_3), 28.08 (s, $C_2(n-Bu)$), 37.74 (d, $^4J_{CF}$ = 0.8 Hz, $C_1(n-Bu)$), 39.15 (d, $^4J_{CF}$ = 1.6 Hz, C–C– $(CH_3)_3$), 82.37 (d, $^3J_{CF}$ = 1.05 Hz, C–O). – ^{19}F -NMR: δ = 16.7 (Si–F). – ^{29}Si -NMR: δ = –14.99 (d, $^1J_{SiF}$ = 309.8 Hz, Si–F).

1-(Di-tert-butylfluorsiloxy)-ethen (9)

In 100 mL *n*-Hexan werden 0.2 Mol Pinakolin mit ebenfalls 0.2 Mol *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird nach zweistündigem Rühren langsam zu 0.2 Mol Di-*tert*-butyldifluorsilan in 50 mL *n*-Hexan getropft. Nachdem die Lösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt und 1 h unter Rückfluss erhitzt wurde, wird sie im Hochvakuum vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt und fraktioniert destilliert.

$C_{10}H_{21}FOSi$ (204.4): Ausb. 65 %. – Sdp. 35 °C / 61 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 204 (100) $[M]^+$. – 1H -NMR: δ = 1.05 (d, $^4J_{HF}$ = 1.1 Hz, 18 H, Si– $C(CH_3)_3$), 4.18 (ddd, $^3J_{HH}$ = 5.8 Hz, $^2J_{HH}$ = 1.0 Hz, $^5J_{HF}$ = 0.4 Hz, 1 H, C=CH_A), 4.53 (dt, $^3J_{HH}$ = 13.6 Hz, $^2J_{HH}$ = 1.0 Hz, $^5J_{HF}$ = 1.0 Hz, 1 H, C=CH_B), 6.54 (ddd, $^3J_{HH}$ = 13.6 Hz, $^3J_{HH}$ = 5.8 Hz, $^4J_{HF}$ = 0.7 Hz, 1 H, O–C–H). – ^{13}C -NMR: δ = 20.23 (d, $^2J_{CF}$ = 14.0 Hz, Si– $C(CH_3)_3$), 26.61 (d, $^3J_{CF}$ = 0.7 Hz, Si– $C(CH_3)_3$), 95.42 (s, C=CH₂), 145.41 (d, $^3J_{CF}$ = 3.5 Hz,

C=CH₂). – ^{19}F -NMR: δ = –1.65 (s, Si–F). – ^{29}Si -NMR: δ = –10.35 (d, $^1J_{SiF}$ = 321.5 Hz, Si–F).

Verbindungen 10–13

0.2 Mol Diisopropylketon werden mit *tert*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Pentan) bei –70 °C lithiiert. Das Lithiumsalz wird anschließend zu 0.2 Mol in 100 mL *n*-Hexan vorgelegtem Difluordimethylsilan (**10**, **12**) bzw. *tert*-Butyltrifluorsilan (**11**, **13**) (bei –70 °C) getropft und 2 h gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 1 h bis zum Sieden erhitzt. Danach wird das Rohprodukt im Hochvakuum in eine Kühlfalle einkondensiert und fraktioniert destilliert. **10–13** werden analysenrein erhalten.

3-(Fluordimethylsiloxy)-2,4-dimethyl-2-penten (10)

$C_9H_{19}FOSi$ (190.3): Ausb. 25 %. – Sdp. 50 °C / 19 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 190 (50) $[M]^+$, 175 (100) $[M-Me]^+$. – 1H -NMR: δ = 0.26 (d, $^3J_{HF}$ = 6.1 Hz, 6 H, F–Si(CH_3)₂), 0.99 (dd, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^6J_{HF}$ = 0.3 Hz, 6 H, CH(CH_3)₂), 1.59 (d, $^6J_{HF}$ = 0.3 Hz, 3 H, C=C(CH_3)_B), 1.63 (d, $^6J_{HF}$ = 0.4 Hz, 3 H, C=C(CH_3)_A), 2.84 (m, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^5J_{HF}$ = 0.9 Hz, 1 H, CH(CH_3)₂). – ^{13}C -NMR: δ = –2.64 (d, $^2J_{CF}$ = 19.7 Hz, F–Si(CH_3)₂), 18.21 (d, $^5J_{CF}$ = 1.2 Hz, CH(CH_3)₂), 18.30 (s, C=C(CH_3)_A), 19.79 (d, $^5J_{CF}$ = 0.9 Hz, C=C(CH_3)_B), 28.87 (s, CH(CH_3)₂), 108.13 (d, $^4J_{CF}$ = 1.3 Hz, C=C(CH_3)₂), 148.01 (d, $^3J_{CF}$ = 0.7 Hz, C=C(CH_3)₂). – ^{19}F -NMR: δ = 34.80 (s, F–Si(CH_3)₂). – ^{29}Si -NMR: δ = –3.45 (d, $^1J_{SiF}$ = 285.5 Hz, F–Si(CH_3)₂).

3-(tert-Butyldifluorsiloxy)-2,4-dimethyl-2-penten (11)

$C_{11}H_{22}F_2OSi$ (236.4): Ausb. 30 %. – Sdp. 32 °C / 3×10^{-2} mbar. – MS (EI): m/z (%) = 236 (45) $[M]^+$, 221 (100) $[M-Me]^+$. – 1H -NMR: δ = 1.02 (d, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 6 H, HC(CH_3)₂), 1.13 (t, $^4J_{HF}$ = 1.0 Hz, 9 H, Si– $C(CH_3)_3$), 1.63 (s, 6 H, C=C(CH_3)₂), 2.86 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 1 H, CH(CH_3)₂). – ^{13}C -NMR: δ = 16.13 (t, $^2J_{CF}$ = 20.6 Hz, F₂SiC(CH_3)₃), 18.60 (s, CH–CH_{3(A)}), 19.57 (t, $^5J_{CF}$ = 1.1 Hz, CH–CH_{3(B)}), 25.67 (s, F₂SiC(CH_3)₃), 27.86 (s, C=C–CH_{3(A)}), 28.98 (s, C=C–CH_{3(B)}), 35.63 (s, CH(CH_3)₂), 109.58 (t, $^4J_{CF}$ = 0.5 Hz, C=C(CH_3)₂), 146.89 (t, $^3J_{CF}$ = 0.8 Hz, C=C(CH_3)₂). – ^{19}F -NMR: δ = 17.43 (s, F₂SiC(CH_3)₃). – ^{29}Si -NMR: δ = –64.09 (t, $^1J_{SiF}$ = 303.3 Hz, F₂SiC(CH_3)₃).

3-(Fluordimethylsiloxy)-2,4-dimethyl-3-tert-butylpentan (12)

$C_{13}H_{29}FOSi$ (248.5): Ausb. 39 %. – Sdp. 98 °C / 19 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 205 (50) $[M-Prop]^+$, 191 (32) $[M-Bu]^+$. – 1H -NMR: δ = 0.22 (d, $^3J_{HF}$ = 6.1 Hz, 6 H, F–Si(CH_3)₂), 1.06 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1.10 (d, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 6 H, CH(CH_3)_{2(A)}), 1.17 (d, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 6 H, CH(CH_3)_{2(B)}), 2.24 (sept, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 2 H, CH(CH_3)₂).

– ^{13}C -NMR: $\delta = -0.24$ (d, $^2J_{\text{CF}} = 20.5$ Hz, F–Si(CH₃)₂), 21.15 (d, $^5J_{\text{CF}} = 0.6$ Hz, CH(CH₃)₂), 28.24 (s, $^4J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz, C(CH₃)₃), 36.41 (d, $^4J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz, CH(CH₃)₂), 41.77 (d, $^4J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz, C(CH₃)₃), 89.31 (d, $^3J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz, C–O). – ^{19}F -NMR: $\delta = 36.76$ (s, F–Si(CH₃)₂). – ^{29}Si -NMR: $\delta = -17.06$ (d, $^1J_{\text{SiF}} = 282.5$ Hz, F–Si(CH₃)₂).

3-(tert-Butyldifluorsiloxy)-2,4-dimethyl-3-tert-butylpentan (13)

C₁₅H₃₂F₂O_{Si} (294.5): Ausb. 50 %. – Sdp. 52 °C / 3 × 10^{–2} mbar. – MS (EI): m/z (%) = 251 (20) [M–CHMe₃]⁺, 237 (18) [M–Bu]⁺. – ^1H -NMR: $\delta = 1.09$ (t, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, 9 H, F₂SiC(CH₃)₃), 1.11 (s, 9 H, OC–C(CH₃)₃), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6 H, CH(CH₃)_{2(A)}), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6 H, CH(CH₃)_{2(B)}), 2.31 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, O–C–(CH)₂). – ^{13}C -NMR: 16.69 (t, $^2J_{\text{CF}} = 23.1$ Hz, F₂SiC(CH₃)₃), 21.31 (s, CH(CH₃)₂), 25.88 (s, F₂SiC(CH₃)₃), 28.43 (t, $^5J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz, C–C(CH₃)₃), 36.89 (s, CH(CH₃)₂), 41.77 (t, $^4J_{\text{CF}} = 0.9$ Hz, C–C(CH₃)₃), 91.64 (t, $^3J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz, O–C). – ^{19}F -NMR: $\delta = 21.65$ (s, SiF₂). – ^{29}Si -NMR: $\delta = -68.81$ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 300.1$ Hz, SiF₂).

2-(Fluordimethylsiloxy)-2-phenylhexan (14)

In 100 mL *n*-Hexan werden bei –70 °C 0.2 Mol Difluordimethylsilan einkondensiert. Dazu werden 0.2 Mol des bei –70 °C aus jeweils 0.2 Mol Methylphenylketon und *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) dargestellten Lithiumsalzes getropft und innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wird das Rohprodukt im Hochvakuum in eine Kühlfalle einkondensiert und damit vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. Durch fraktionierte Destillation wird Verbindung 14 rein erhalten.

C₁₄H₂₃FOSi (254.4): Ausb. 45 %. – Sdp. 59 °C / 0.02 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 239 (7) [M–Me]⁺, 197 (100) [M–Bu]⁺. – ^1H -NMR: $\delta = 0.21$ (dd, $^3J_{\text{HF}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.4$ Hz, 3 H, FSi(CH₃)_A), 0.28 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.4$ Hz, 3 H, FSi(CH₃)_B), 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.1–1.4 (m, 4 H, (CH₂)₂CH₃), 1.57 (s, 3 H, O–C–CH₃), 1.79–1.84 (m, 2 H, O–C–CH₂), 7.2–7.48 (m, 5 H, Ph–C–O). – ^{13}C -NMR: $\delta = 0.59$ (d, $^2J_{\text{CF}} = 20.5$ Hz, FSi(CH₃)_A), 0.75 (d, $^2J_{\text{CF}} = 20.5$ Hz, FSi(CH₃)_B), 13.90 (s, CH₂CH₃), 22.94 (s, CH₂ (3)), 26.07 (s, CH₂ (2)), 29.94 (s, O–C–CH₃), 43.89 (s, CH₂ (1)), 74.54 (s, O–C–CH₃), 124.73 (s, C₃/C₅ (Ph)), 126.30 (s, C₄ (Ph)), 127.95 (s, C₂/C₆ (Ph)), 148.08 (s, C₁ (Ph)). – ^{19}F -NMR: $\delta = 33.54$ (sept, $^3J_{\text{FH}} = 6.1$ Hz, FSi(CH₃)₂). – ^{29}Si -NMR: $\delta = -5.05$ (d, $^1J_{\text{SiF}} = 285.1$ Hz, FSi(CH₃)₂).

1-(Difluormethylsiloxy)-1,1-diphenylethan (15)

0.2 Mol Acetophenon in 100 mL *n*-Hexan werden bei –30 °C mit *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung noch 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend

in einen Tropftrichter gefüllt. Im Kolben werden dann in 100 mL *n*-Hexan bei –50 °C 0.2 Mol Trifluormethylsilan einkondensiert. Das Lithiumsalz wird bei –50 °C langsam zugetropft. Innerhalb von 2 h wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend das überschüssige Trifluormethylsilan ausgekocht und in einer Kühlfalle aufgefangen. Nachdem das Rohprodukt im Hochvakuum vom Lithiumfluorid getrennt wurde, wird es unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei wird als Nebenprodukt das (3,5,7-Triphenyl-3-methyl-4,6-hexadien)phenon (21) erhalten.

C₁₅H₁₆F₂O_{Si} (278.4): Ausb. 45 %. – Sdp. 70 °C / 25 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 275 (10) [M], 263 (100) [M–Me]⁺. – ^1H -NMR: $\delta = 0.28$ (t, $^3J_{\text{HF}} = 4.3$ Hz, 3 H, F₂Si–CH₃), 2.21 (s, 3 H, O–C–CH₃), 7.30–7.56 (m, 10 H, C(Ph)₂). – ^{13}C -NMR: $\delta = -7.32$ (t, $^2J_{\text{CF}} = 24.1$ Hz, F₂Si–CH₃), 30.53 (s, O–C–CH₃), 81.09 (s, O–C–CH₃), 125.85 (s, C₃/C₅ (Ph)), 127.22 (s, C₄ (Ph)), 128.08 (s, C₂/C₆ (Ph)), 146.84 (s, C₁ (Ph)). – ^{19}F -NMR: $\delta = 34.43$ (q, $^2J_{\text{FH}} = 4.2$ Hz, Me–SiF₂). – ^{29}Si -NMR: $\delta = -53.84$ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 269.0$ Hz, F₂Si–CH₃).

1-(Di-tert-butyldifluorsiloxy)-1-cyclohexen (16)

0.22 Mol Cyclohexanon in 100 mL *n*-Hexan werden mit ebenfalls 0.22 Mol LDA metalliert. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, bevor das Lithiumsalz im Hochvakuum vom entstandenen Diisopropylamin getrennt wird. Das Salz wird daraufhin in 100 mL *n*-Hexan gelöst und zu 0.22 Mol Di-tert-butyldifluorsilan in 100 mL THF getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur und 4 h Erhitzen unter Rückfluss trennt man das Rohprodukt im Hochvakuum vom entstandenen Lithiumfluorid und kondensiert es in eine Kühlfalle ein. Bei der darauf folgenden fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck wird die Verbindung 16 als Hauptprodukt rein erhalten. Als Nebenprodukt entsteht 2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-6,6-dimethyl-cyclotrisiloxan [6].

C₁₄H₂₇FOSi (258.5): Ausb. 50 %. – Sdp. 51 °C / 3 × 10^{–2} mbar. – MS (EI): m/z (%) = 258 (92) [M]⁺. – ^1H -NMR: $\delta = 1.03$ (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, 18 H, C–C(CH₃)₃), 1.48–1.63 (m, 4 H, C₍₄₎H₂ / C₍₅₎H₂), 1.98–2.05 (m, 4 H, C₍₃₎H₂ / C₍₆₎H₂), 5.02 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 1.4$ Hz, 1 H, C₍₂₎H). – ^{13}C -NMR: $\delta = 20.26$ (d, $^2J_{\text{CF}} = 14.8$ Hz, Si–C(CH₃)₃), 22.22 (s, C₄), 23.11 (s, C₅), 23.69 (s, C₃), 26.87 (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.6$ Hz, Si–C(CH₃)₃), 29.38 (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, C₆), 104.67 (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, C₂), 149.90 (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz, C₁). – ^{19}F -NMR: $\delta = 4.83$ (s, Si–F). – ^{29}Si -NMR: $\delta = -13.24$ (d, $^1J_{\text{SiF}} = 323.6$ Hz, Si–F).

2,4,6-Tri-tert-butyl-2,4,6-triphenyl-cyclotrisiloxan (18)

0.05 Mol LDA in 50 mL *n*-Hexan werden in einem Kolben mit ebenfalls 0.05 Mol Cyclohexanon zur Reaktion gebracht. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluss wird

das entstandene Lithiumsalz zu 0.05 Mol *tert*-Butyldifluorphenylsilan in 100 mL THF getropft und anschließend 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt wird im Hochvakuum in eine Kühlfalle einkondensiert und fraktioniert destilliert. Verbindung **18** erhält man durch Kristallisation aus *n*-Hexan.

$C_{30}H_{42}O_3Si_3$ (534.9): Ausb. 29 %. – Sdp. 125 °C / 0.05 mbar. Fp. 172–174 °C. – MS (EI): m/z (%) = 534 (2) $[M]^+$, 477 (100) $[M-Bu]^+$.

trans-Isomer

1H -NMR: δ = 0.69 (s, 9 H, $C(CH_3)_3A$), 0.90 (s, 18 H, $C(CH_3)_3B$), 7.2–7.8 (m, 10 H, *Ph*). – ^{13}C -NMR: δ = 18.76 (s, $C_A(CH_3)_3$), 18.97 (s, $C_B(CH_3)_3$), 25.11 (s, $C_A(CH_3)_3$), 25.70 (s, $C_B(CH_3)_3$), 127.15 (s, C_{2A}/C_{6A} (*Ph*)), 127.41 (s, C_{2B}/C_{6B} (*Ph*)), 129.63 (s, C_{4A} (*Ph*)), 129.81 (s, C_{4B} (*Ph*)), 133.77 (s, C_{1A} (*Ph*)), 133.81 (s, C_{1B} (*Ph*)), 134.55 (s, C_{3A}/C_{5A} (*Ph*)), 134.58 (s, C_{3B}/C_{5B} (*Ph*)). – ^{29}Si -NMR: δ = –23.21 (s, O–Si_A–O), –21.88 (s, O–Si_B–O).

cis-Isomer

1H -NMR: δ = 1.07 (s, 27 H, $C(CH_3)_3$), 7.2–7.8 (m, 10 H, *Ph*). – ^{13}C -NMR: δ = 19.18 (s, $C(CH_3)_3$), 26.15 (s, $C(CH_3)_3$), 126.77 (s, C_2/C_6 (*Ph*)), 129.37 (s, C_4 (*Ph*)), 133.54 (s, C_1 (*Ph*)), 134.54 (s, C_3/C_5 (*Ph*)). – ^{29}Si -NMR: δ = –23.59 (s, O–Si–O).

2,4,6,8-Tetra-*tert*-butyl-2,4,6,8-tetrafluor-cyclotetrasiloxan (**19**)

0.33 Mol Cyclohexanon in 100 mL *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur zu der äquimolaren Menge LDA getropft. Nachdem die Reaktionslösung 4 h unter Rückfluss erhitzt wurde, wird das entstandene Lithiumsalz im Hochvakuum vom Diisopropylamin getrennt. 0.33 Mol *tert*-Butyltrifluorsilan werden in 200 mL auf 10 °C gekühlten *n*-Hexan gelöst. Das Lithiumsalz wird in 100 mL THF gelöst und zum Fluorsilan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt und im Hochvakuum vom Lösungsmittel und vom Lithiumfluorid getrennt, bevor das Rohprodukt mit *n*-Hexan extrahiert wird. Bei der anschließenden Destillation unter vermindertem Druck erhält man die Verbindung **19** rein.

$C_{16}H_{36}F_4O_4Si_4$ (480.8): Ausb. 21 %. – Sdp. 60 °C / 0.02 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 423 (100) $[M-Bu]^+$.

Bis- und *Tris*(3,3-dimethyl-1-buten-2-oxy)silane (**22**–**25**)

0.5 Mol Pinakolin in 200 mL *n*-Hexan werden bei –70 °C mit ebenfalls 0.5 Mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Danach wird das entstandene Lithiumsalz zu 0.5 Mol Difluordimethylsilan (**22**), *tert*-Butyltrifluorsilan (**23**) bzw. Trifluorphenylsilan (**24**) in 200 mL *n*-Hexan

bei –70 °C getropft, die Lösung anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und das Rohprodukt im Hochvakuum vom entstandenen Lithiumfluorid getrennt. **22**–**24** werden destillativ gereinigt. Als Nebenprodukt der Synthese von **24** entsteht das Tris(3,3-dimethyl-1-buten-2-oxy)silan (**25**).

Bis(3,3-dimethyl-1-buten-2-oxy)dimethylsilan (**22**)

$C_{14}H_{28}O_2Si$ (256): Ausb. 40 %. – Sdp. 60 °C / 0.02 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 241 (10) $[M-Me]^+$, 199 (20) $[M-Bu]^+$, 157 (100) $[M-(C_6H_{11}O)]^+$. – 1H -NMR: δ = 0.20 (s, 6 H, $Si(CH_3)_2$), 1.06 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 4.07 (m, 2 H, O–C=CH₂), 4.12 (m, 2 H, O–C=CH₂). – ^{13}C -NMR: δ = –0.77 (s, $Si(CH_3)_2$), 28.07 (s, $C(CH_3)_3$), 36.40 (s, $C(CH_3)_3$), 86.80 (s, O–C=CH₂), 166.89 (s, O–C=CH₂). – ^{29}Si -NMR: δ = –14.79 (s, $Si(CH_3)_2$).

Bis(3,3-dimethyl-1-buten-2-oxy)*tert*-butylfluorsilan (**23**)

$C_{16}H_{31}FO_2Si$ (302.56): Ausb. 24 %. – Sdp. 77 °C / 2.3 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 302 (6) $[M]^+$, 245 (100) $[M-Bu]^+$. – 1H -NMR: δ = 0.93 (s, 9 H, $Si-C(CH_3)_3$), 1.08 (s, 18 H, $C-C(CH_3)_3$), 4.20 (dd, $^2J_{HH} = 1.8$ Hz, $^5J_{HF} = 0.6$ Hz, 1 H, C=CH_A), 4.26 (dd, $^2J_{HH} = 1.8$ Hz, $^5J_{HF} = 1.8$ Hz, 1 H, C=CH_B). – ^{13}C -NMR: δ = 17.56 (d, $^2J_{CF} = 20.5$ Hz, $Si-C(CH_3)_3$), 26.10 (s, $Si-C(CH_3)_3$), 28.16 (s, $C-C(CH_3)_3$), 36.60 (s, $C-C(CH_3)_3$), 89.14 (d, $^4J_{CF} = 1.2$ Hz, C=CH₂), 164.70 (d, $^3J_{CF} = 0.7$ Hz, C=CH₂). – ^{19}F -NMR: δ = 16.51 (s, SiF). – ^{29}Si -NMR: δ = –59.32 (d, $^1J_{SiF} = 299.8$ Hz, SiF)).

Bis(3,3-dimethyl-1-buten-2-oxy)fluorphenylsilan (**24**)

$C_{18}H_{27}FO_2Si$ (322): Ausb. 25 %. – Sdp. 60 °C / 0.02 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 322 (16) $[M]^+$, 307 (9) $[M-Me]^+$, 265 (52) $[M-Bu]^+$. – 1H -NMR: δ = 1.16 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 4.31 (m, 2 H, O–C=CH_{2(A)}), 4.38 (m, 2 H, O–C=CH_{2(B)}), 7.4–7.8 (m, 5 H, *Ph*-SiF). – ^{13}C -NMR: δ = 27.91 (s, $C(CH_3)_3$), 36.33 (d, $^4J_{CF} = 0.8$ Hz, $C(CH_3)_3$), 89.42 (d, $^4J_{CF} = 0.6$ Hz, O–C=CH₂), 127.15 (d, $^2J_{CF} = 27.3$ Hz, C_1 (*Ph*)), 128.08 (d, $^4J_{CF} = 0.7$ Hz, C_3/C_5 (*Ph*)), 131.52 (d, $^5J_{CF} = 0.4$ Hz, C_4 (*Ph*)), 134.62 (d, $^3J_{CF} = 1.2$ Hz, C_2/C_6 (*Ph*)), 164.43 (d, $^3J_{CF} = 0.4$ Hz, O–C=CH₂). – ^{19}F -NMR: δ = 24.09 (s, *Ph*Si–F). – ^{29}Si -NMR: δ = –70.03 (d, $^1J_{SiF} = 264.5$ Hz, *Ph*-Si–F).

Tris(3,3-dimethyl-2-isobut-1-enyloxy)phenylsilan (**25**)

$C_{24}H_{38}O_3Si$ (402): Ausb. 15 %. – Sdp. 105 °C / 0.03 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 402 (2) $[M]^+$, 345 (100) $[M-Bu]^+$. – 1H -NMR: δ = 1.09 (s, 27 H, $C-C(CH_3)_3$), 4.17 (d, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, 3 H, C=CH_A), 4.26 (d, $^2J_{HH} = 1.7$ Hz, 3 H, C=CH_B), 7.2–7.8 (m, 5 H, *Ph*). – ^{13}C -NMR: δ = 28.05 (s, $C-C(CH_3)_3$), 36.45 (s, $C-C(CH_3)_3$), 88.52 (s, C=CH₂),

127.78 (s, C₂/C₆ (Ph)), 129.82 (s, C₄ (Ph)), 130.69 (s, C₁ (Ph)), 134.79 (s, C₃/C₅ (Ph)), 164.67 (s, C=CH₂). – ²⁹Si-NMR: δ = –70.25 (s, Ph-SiO₃).

Tris(3,3-dimethyl-1-buten-2-oxyl)fluorsilan (26)

Zu 0.5 Mol Pinakolin in 250 mL THF werden bei –50 °C 0.5 Mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Anschließend wird bei –50 °C 0.5 Mol Tetrafluorsilan in die Reaktionslösung eingeletet. Nach 1 h Rühren bei –50 °C und 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das überschüssige Tetrafluorsilan ausgekocht, das Rohprodukt im Hochvakuum in eine Kühlfalle einkondensiert und schließlich fraktioniert destilliert.

C₁₈H₃₃FO₃Si, (344.60): Ausb. 24 %. – Sdp. 50 °C / 0.02 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 287 (72) [M–Bu⁺]. – ¹H-NMR: δ = 1.08 (s, 27 H, C–C(CH₃)₃), 4.28 (dd, ²J_{HH} = 2.0 Hz, ⁵J_{HF} = 0.8 Hz, C=CH_A), 4.33 (dd, ²J_{HH} = 2.0 Hz, ⁵J_{HF} = 2.0 Hz, 3 H, C=CH_B). – ¹³C-NMR: δ = 27.89 (s, C–C(CH₃)₃), 36.30 (d, ⁴J_{CF} = 0.7 Hz, C–C(CH₃)₃), 89.52 (s, C=CH₂), 164.21 (s, C=CH₂). – ¹⁹F-NMR: δ = 15.26 (s, SiF). – ²⁹Si-NMR: δ = –102.07 (d, ¹J_{FSi} = 199.7 Hz, SiF).

Aminosilylenolate (27, 28)

0.1 Mol **1** bzw. **2** in 100 mL *n*-Hexan werden bei RT mit 0.1 Mol des lithiierten Amins versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt i. Vak. in eine Kühlfalle kondensiert und so vom LiF getrennt. Die Reinigung von **27** und **28** erfolgt destillativ.

2-(tert-Butylaminodimethylsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (27)

C₁₂H₂₇NOSi, (229): Ausb. 73 %. – Sdp. 82 °C / 20 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 229 (6) [M]⁺, 214 (70) [M–Me]⁺. – ¹H-NMR: δ = 0.14 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.03 (s, 9 H, C–C(CH₃)₃), 1.17 (s, 9 H, N–C(CH₃)₃), 1.3 (1 H, NH), 4.02 (d, ²J_{HH} = 1.1 Hz, 1 H, C=CH_A), 4.06 (d, ²J_{HH} = 1.1 Hz, 1 H, C=CH_B). – ¹³C-NMR: δ = –0.14 (Si(CH₃)₂), 28.11 (C–C(CH₃)₃), 33.40 (N–C(CH₃)₃), 36.44 (C–C(CH₃)₃), 49.31 (N–C(CH₃)₃), 85.19 (C=CH₂), 116.91 (C=CH₂). – ²⁹Si-NMR: δ = –9.64 (Si(CH₃)₂).

2-(Phenylamino-tert-butylfluorsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (28)

C₁₆H₂₆FNOSi, (295.5): Ausb. 75 %. – Sdp. 65 °C / 30 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 295 (56) [M]⁺, 238 (100) [M–Bu]⁺. – ¹H-NMR: δ = 1.09 (d, ⁴J_{HF} = 0.9 Hz, 9 H, SiC(CH₃)₃), 1.12 (s, 9 H, C–C(CH₃)₃), 4.20 (1 H, C=CH_A), 4.35 (1 H, C=CH_B), 6.8–7.2 (m, 5 H, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 18.27 (d, ²J_{CF} = 20.3 Hz, SiC(CH₃)₃), 26.00 (s, SiC(CH₃)₃), 27.96 (s, C(CH₃)₃C), 36.43 (d, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C(CH₃)₃), 88.62 (d, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C=CH₂), 117.49 (s,

(C₂/C₆)_A(P)), 117.51 (s, (C₂/C₆)_B(P)), 119.64 (s, C₄(P)), 129.18 (s, C₃/C₅(PH)), 144.04 (s, C₁(PH)), 164.53 (d, ³J_{HF} = 0.7, C=CH₂). – ¹⁹F-NMR: δ = 15.12 (d, ³J_{FF} = 2.8, SiF). – ²⁹Si-NMR: δ = –41.50 (d, ¹J_{FSi} = 290.8, SiF).

(Silylamino)silyl-enolate (29, 30)

0.2 Mol Lithiumenolat, dargestellt aus Pinakolin und LDA in 100 mL *n*-Hexan, werden bei –50 °C mit 0.2 Mol des jeweiligen Silylaminotrifluorsilans F₃Si–NRSiMe₃, (R = CMe₃, **29**; SiMe₃, **30**) versetzt. Nach Erwärmen auf RT wird das Rohprodukt durch Kondensation in eine Kühlfalle vom LiF getrennt und destillativ gereinigt.

2-(tert-Butyl(trimethylsilyl)aminodifluorsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (29)

C₁₃H₂₉F₂NOSi₂, (309.6): Ausb. 50 %. – Sdp. 108 °C / 12 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 294 (70) [M–Me]⁺. – ¹H-NMR: δ = 0.27 (t, ⁵J_{HF} = 1.1 Hz, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.09 (s, 9 H, C–C(CH₃)₃), 1.39 (t, ⁵J_{HF} = 0.8 Hz, 9 H, N–C(CH₃)₃), 4.25 (1 H, C=CH_A), 4.31 (dt, ²J_{HH} = 1.9 Hz, ⁵J_{HH} = 1.9, 1 H, C=CH_B). – ¹³C-NMR: δ = 4.67 (t, ⁴J_{CF} = 2.2 Hz, Si(CH₃)₂), 27.94 (s, C–C(CH₃)₃), 33.44 (t, ⁴J_{CF} = 2.2 Hz, N–C(CH₃)₃), 36.16 (s, C–C(CH₃)₃), 54.56 (s, N–C(CH₃)₃), 88.88 (t, ⁴J_{CF} = 0.7 Hz, C=CH₂), 164.34 (t, ³J_{CF} = 1.1 Hz, O–C=CH₂). – ¹⁹F-NMR: δ = 31.04 (s, SiF₂). – ²⁹Si-NMR: δ = –81.12 (t, ¹J_{SiF} = 223.4 Hz, SiF₂), 4.48 (t, ³J_{SiF} = 0.8 Hz, Si(CH₃)₃).

2-(Bis(trimethylsilyl)aminodifluorsiloxy)-3,3-dimethyl-1-buten (30)

C₁₂H₂₉F₂NOSi₃, (325.6): Ausb. 78 %. – Sdp. 78 °C / 13 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 310 (37) [M–Me]⁺, 268 (100) [M–Bu]⁺. – ¹H-NMR: δ = 0.24 (t, ⁵J_{HF} = 0.8, 18 H, N(Si(CH₃)₃)₂), 1.09 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 4.27 (m, ²J_{HH} = 12.1 Hz, 1 H, C=CH_A), 4.31 (m, ⁵J_{HF} = 1.8 Hz, 1 H, C=CH_B). – ¹³C-NMR: δ = 3.30 (t, ⁴J_{CF} = 1.5 Hz, N(Si(CH₃)₃)₂), 27.88 (s, C(CH₃)₃), 36.13 (t, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C(CH₃)₃), 89.16 (t, ⁴J_{CF} = 0.8 Hz, C=CH₂), 164.23 (s, C=CH₂). – ¹⁹F-NMR: δ = 27.85 (s, SiF₂). – ²⁹Si-NMR: δ = –82.61 (t, ¹J_{SiF} = 218.4 Hz, SiF₂), 7.17 (t, ³J_{SiF} = 1.0 Hz, N(Si(CH₃)₃)₂).

Röntgenstrukturanalysen

Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens-Stoe-Vierkreis-Diffraktometer mit graphit-monochromatisierter MoK_α-Strahlung (λ = 71.069 pm). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden [8] gelöst und an *F*²-Werten mit SHELXL-97 [9] verfeinert (Tab. 1).

CCDC 644744 (**17**), 644745 (**18**), 644746 (**19**), 64474 (**20**), 644748 (**21**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Tab. 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **17**, **18b**, **19**, **20** und **21**.

Verbindung	17	18b	19	20	21
Summenformel	C ₁₆ H ₃₇ FO ₂ Si ₂	C ₃₀ H ₄₂ O ₃ Si ₃	C ₁₆ H ₃₆ F ₄ O ₄ Si ₄	C ₁₅ H ₂₀ O	C ₃₂ H ₂₆ O
<i>M_r</i> [g/mol]	336.64	534.91	480.81	216.31	426.53
<i>T</i> [K]	133	253	133	133	200
Kristallgröße [mm ³]	0.30 × 0.30 × 0.30	0.40 × 0.30 × 0.30	0.30 × 0.30 × 0.20	0.40 × 0.30 × 0.30	1.00 × 0.40 × 0.20
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Cmca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [pm]	959.92(9)	1766.6(4)	588.3(3)	1577.12(16)	880.96(18)
<i>b</i> [pm]	1081.91(9)	1020.0(2)	1022.6(5)	892.90(9)	1039.6(3)
<i>c</i> [pm]	1096.73(10)	3550.7(7)	1092.0(5)	1144.83(12)	1259.1(3)
α [°]	73.126(7)	90	69.138(15)	90	83.98(3)
β [°]	77.329(7)	90	86.004(19)	132.371(4)	81.81(2)
γ [°]	83.089(7)	90	89.36(2)	90	82.146(18)
<i>V</i> [nm ³]	1.06146(16)	6.40(1)	0.6123(5)	1.1911(2)	1.1263(5)
<i>Z</i>	2	8	1	4	2
<i>D</i> _{ber.} [Mg/m ³]	1.053	1.111	1.304	1.206	1.258
λ (MoK α) [pm]	71.073	71.073	71.073	71.073	71.073
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.178	0.175	0.291	0.073	0.074
<i>F</i> (000), e	372	2304	256	472	452
θ -Bereich [°]	1.97–24.8	2.31–24.90	2.00–27.56	2.87–27.73	3.55–22.51
Indexgrenzen <i>hkl</i>	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –41 ≤ <i>l</i> ≤ 39	–6 ≤ <i>h</i> ≤ 7 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 –7 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 –4 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Anzahl Reflexe	15527	31287	7937	16701	2969
Unabhängige Reflexe	3630	2839	2746	2732	2949
<i>R</i> _{int}	0.077	0.051	0.021	0.071	0.160
Vollst. bis $\theta \approx 25^\circ$ [%]	99.4	98.2	96.6	97.8	99.6
Transm. (max/min)	–	0.95/0.93	0.94/0.92	0.98/0.97	0.99/0.93
Daten/Restraints/Parameter	3630/4/209	2839/0/176	2746/0/133	2732/0/145	2949/0/308
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.051	1.024	1.092	1.084	1.044
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.078/0.219	0.042/0.114	0.042/0.120	0.057/0.146	0.052/0.135
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (sämtliche Daten)	0.087/0.229	0.059/0.121	0.046/0.123	0.079/0.157	0.055/0.140
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ⁻³]	2.16/–0.36	0.25/–0.21	1.16/–0.33	0.31/–0.19	0.25/–0.32

- [1] R. D. Walkup, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 511.
 [2] P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3345.
 [3] R. Amstutz, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 2617.
 [4] S. Schütte, U. Klingebiel, D. Schmidt-Baese, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 263.
 [5] D. Bentmann, U. Klingebiel, *J. Fluorine Chem.* **1980**, 15, 519.

- [6] O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2988.
 [7] N. D. Zelinski, N. J. Shuikiu, *J. Russ. Phys-Chem. Soc.* **1930**, 62, 1343.
 [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-90, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland).
 [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**.