

Silylfurane und Bis(silyl)butadiine

– Synthese, Lithiumderivate, Kristallstrukturen

Silylfurans and Bis(silyl)butadiynes – Synthesis, Lithium Derivatives, Crystal Structures

Peter Neugebauer, Uwe Klingebiel und Mathias Noltemeyer

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Klingebiel.

Fax: 0551/39-3373; E-mail: uklinge@gwdg.de

Z. Naturforsch. **55 b**, 913–923 (2000); eingegangen am 29. Mai 2000

Silylbutadiynes, 2-Furanylsilanes, Lithium-fluorosilyl-(2-furanylsilyl)amide

Furan reacts with BuLi and halosilanes to give mono- (**1**, **5**, **7**), bis- (**2**, **6**), tris- (**3**), and tetrakis(2-furanyl)silanes (**4**); (Fu-R; R = SiMe₂Cl (**1**), SiisoPr₂F (**5**), Si^tBu₂F (**7**); Fu-R-Fu; R = SiMe₂ (**2**), SiisoPr₂ (**6**); Fu₃Si^tBu (**3**), Fu₄Si (**4**)), 2,5-Bis(silyl)furans (**8**, **9**) are obtained in the reaction of dilithiated furan and fluorosilanes in a molar ratio 1:2 (R-Fu-R; R = SiisoPr₂F (**8**), Si^tBu₂F (**9**), 1,4-Bis(di-*tert*-butylfluorosilyl)butadiyne (**10**) is formed from furan four equivalents of BuLi, and two equivalents of F₂Si^tBu₂. **10** reacts with KOH to give ^tBu₂(OH)Si-C≡C-C≡C-Si^tBu₂OH (**11**). Substitution of the fluorine atoms of **5** and **7** by a NH₂ group occurs with MNH₂ (M = Li, Na). **12** and **13** are obtained. The reaction of **13** with BuLi and ^tBu₂SiF₂ leads to the formation of FuSi^tBu₂NHSi^tBu₂F (**14**) and ^tBu₂Si(NH-Si^tBu₂Fu)₂ (**15**). The lithium derivative of **14** crystallizes as monomer from THF as FuSi^tBu₂N(LiTHF₂)Si^tBu₂F and as a dimer containing a four-membered ring (**16**) from *n*-hexane (FuSi^tBu₂NSi^tBu₂LiF)₂ (**17**). The crystal structures of **4**, **10**, **16**, **17** have been determined.

Einleitung

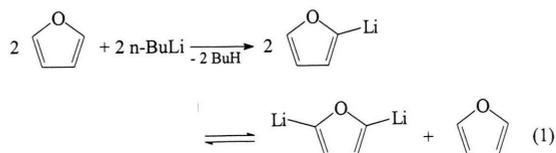
Furan, Thiophen und Pyridin sind die am leichtesten darstellbaren heteroaromatischen Systeme. Sie können direkt metalliert und somit derivatisiert werden [1 - 3]. Der Heteroatomeffekt (induktiv, koordinativ und polarisierend) dirigiert die Metallierung überwiegend in die α-Position des Heteroatoms und erleichtert die Deprotonierung verglichen mit Benzol [1]. In einigen Fällen ermöglicht ein Brom-Lithium-Austausch die Einführung des Lithiums in eine Position, die sonst nicht direkt zu deprotonieren ist [4]. Mit Halogensilanen reagieren die metallierten Heteroaromaten unter Substitution des Metalls gegen Silylgruppen.

In der Synthesechemie spielen Silylgruppen eine wichtige Rolle bei elektrophilen aromatischen Substitutionen, Diels-Alder-Reaktionen oder als Schutzgruppen, die nach erfolgter Reaktion in der Regel durch nucleophile Agentien vollständig wieder vom Substrat abgespalten werden können [5 - 7]. Eine Reihe natürlich vorkommender Substanzen enthalten Furangerüste [8, 9], silylsub-

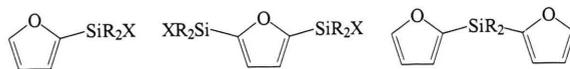
stituierte Furane sind jedoch erst wenig bekannt [10 - 12].

Furan lässt sich mit Butyllithium in THF oder Diethylether bei Temperaturen von –20 °C bis +35 °C in 2-Position metallieren. Dimetallierung des Furans in 2-/5-Position kann mit zwei Äquivalenten Butyllithium und TMEDA oder mit zwei Äquivalenten Butyllithium und ^tBuOK in TMEDA-Hexan erreicht werden [4, 13].

Bei der Lithierung des Furans mit *n*-Butyllithium stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



In Reaktionen mit Dihalogenosilanen kann es somit zur Bildung der folgenden Produkte kommen (X = Hal; R = Alkyl):

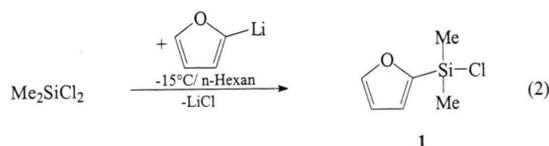


Im Rahmen dieser Arbeit stellen wir Produkte der Umsetzungen von mono-, di- und tetralithiierten Furanen mit Halogensilanen vor und berichten über die Synthese erster Amino-, Fluoro- und Hydroxysilylfurane.

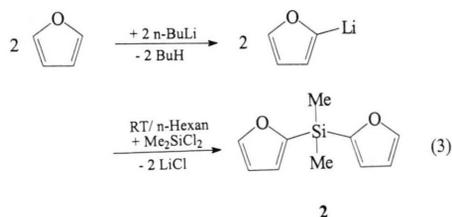
Ergebnisse und Diskussion

1. Silylfurane und Tetra-2-furanylsilan

Lithiierung des Furans mit einem Moläquivalent *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Dichlordimethylsilan bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt als Hauptprodukt Chlor-2-furanyl-dimethylsilan (**1**). Hierbei wird das Dichlordimethylsilan vorgelegt und das Lithiumfuranid hinzugegeben.



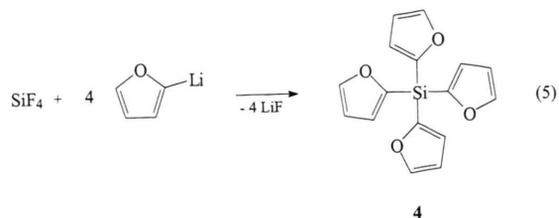
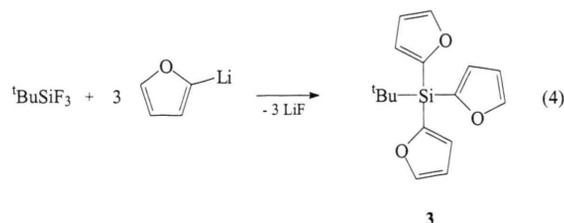
Wird das Dichlordimethylsilan zum Lithiumfuranid gegeben oder die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, so entsteht als Hauptprodukt Di-(2-furanyl)dimethylsilan (**2**):



1 und **2** sind klare Flüssigkeiten mit aromatischem Geruch.

Im molaren Verhältnis 1:3 bzw. 1:4 reagieren *tert*-Butyltrifluorsilan oder Tetrafluorsilan mit einer Suspension von Lithiumfuranid in *n*-Hexan zum *tert*-Butyltri(2-furanyl)silan (**3**) und Tetra(2-furanyl)silan (**4**).

3 ist eine ölige, klare Flüssigkeit, **4** ein Feststoff.



Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Tetra(2-furanyl)silans **4**.

Si(1)-C(2)	182.6	C(4)-C(5)	149.2
O(1)-C(2)	138.4	C(3)-C(4)	146.9
C(2)-C(3)	138.9		
C(2)-Si(1)-C(1a)	108.9	C(2)-Si(1)-C(1c)	108.9
C(2)-Si(1)-C(1b)	110.6		

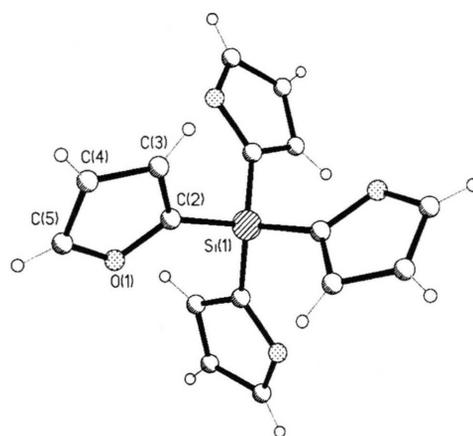


Abb. 1. Kristallstruktur des Tetra-2-furanylsilans (**4**).

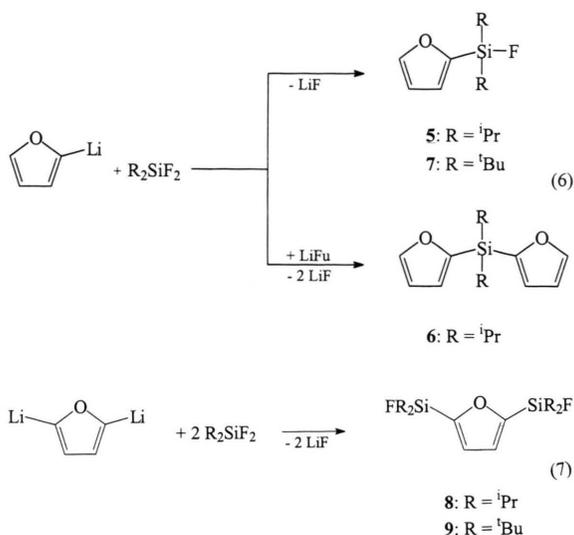
Kristallstruktur von **4**

Nach Kristallisation aus *n*-Hexan konnte eine Röntgenkristallstruktur von **4** angefertigt werden. **4** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/c$. Tab. 1 zeigt ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°].

Das Siliciumatom ist tetraedrisch von den vier Furangruppen umgeben. Diese orientieren sich derart, dass die Sauerstoffatome einen maximalen Abstand voneinander haben.

Die SiC-Bindungsabstände sind mit im Mittel 182.6 pm kurz, was auf den mesomeren Effekt der Furanylsubstituenten zurückzuführen ist, der das Siliciumatom mit einschließt. Dies erklärt die starke ^{29}Si -NMR-Hochfeldverschiebung von $\delta = -55.47$.

Wird Lithiumfuranid mit Di(isopropyl)- oder Di(*tert*-butyl)difluorsilan umgesetzt, entstehen Di(iso-



propyl)fluor-2-furanylsilan (**5**), Di(2-furanyl)diisopropylsilan (**6**) und Di(*tert*-butyl)fluor-2-furanylsilan (**7**).

Die voluminösen *tert*-Butylgruppen verhindern den Angriff eines zweiten Furanmoleküls am Sili- ciumatom. Aus diesem Grund sind die Ausbeuten des an **7** größer als die an **5**. Die Verbindungen **5** und **7** besitzen im Gegensatz zu **6** ebenfalls einen intensiven aromatischen Geruch.

Das 2,5-Dilithiumfuranid reagiert mit zwei Äqui- valenten Di(isopropyl)difluorsilan oder Di(*tert*- butyl)difluorsilan zu 2,5-Bis[di(isopropyl)fluorsilyl]furan **8** bzw. 2,5-Bis[di(*tert*-butyl)fluorsilyl]- furan (**9**).

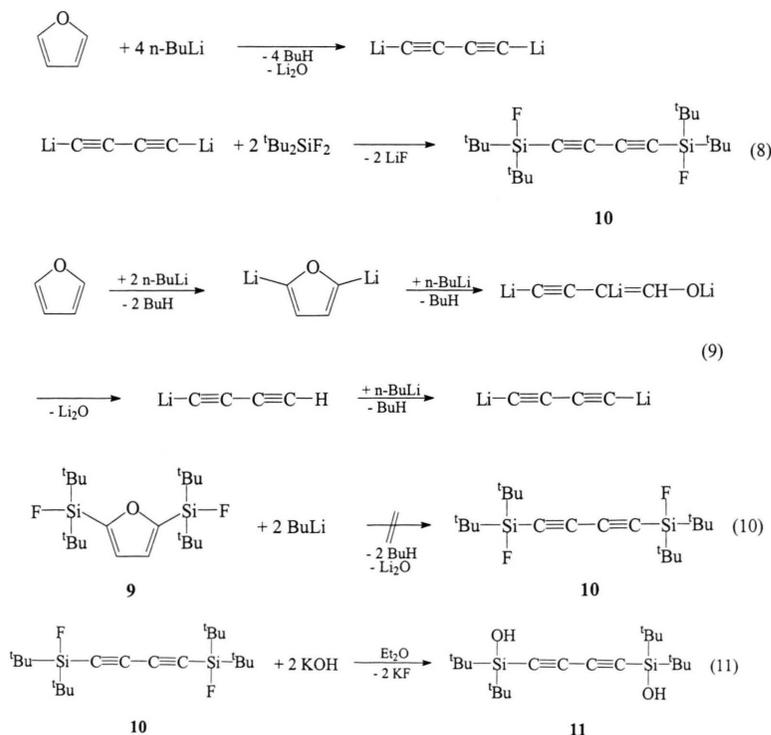
2. 1,4-Bis[di(*tert*-butyl)silyl]butadiene

Werden bei der Lithierung des Furans mehr als zwei Moläquivalente *n*-Butyllithium eingesetzt, so zersetzt sich das aromatische Gerüst. Nach Zugabe von Di(*tert*-butyl)difluorsilan konnte das 1,4-Bis- [di(*tert*-butyl)fluorsilyl]butadiin (**10**) isoliert wer- den. Bei dieser Reaktion wird formal Li_2O aus dem aromatischen Gerüst eliminiert und das Dilithium- salz des Butadiins gebildet.

Da in der Reaktion keine trisubstituierten oder tetrasubstituierten Furane entstehen, wird ein ähn- licher Mechanismus wie für die Ringöffnung des Thiophens mit Butyllithium angenommen [4, 14], wonach 2,5-Dilithiumfuranid von einem weiteren *n*-Butyllithium gespalten wird.

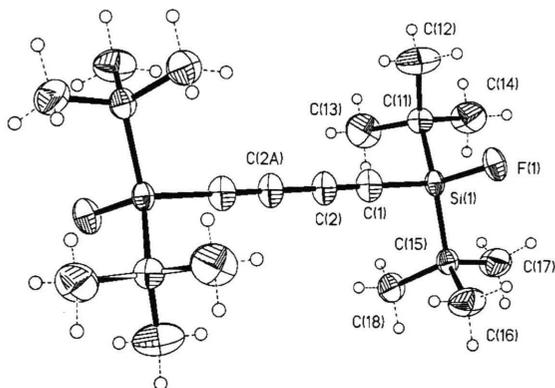
Durch Reaktion von **9** mit zwei Moläquivalenten Butyllithium konnte das Diin **10** nicht dargestellt werden.

Die Ringspaltung findet somit vor Einführung einer Silylgruppe statt. Die Fluorfunktionalität von



Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Verbindung **10**.

Si(1)-F(1)	159.3	Si(1)-C(1)	183.5
Si(1)-C(11)	187.4	Si(1)-C(15)	187.0
C(1)-C(2)	119.4	C(2)-C(2a)	138.9
F(1)-Si(1)-C(1)	106.3	F(1)-Si(1)-C(11)	106.7
F(1)-Si(1)-C(15)	105.7	C(1)-Si(1)-C(11)	107.9
C(1)-Si(1)-C(15)	107.1	C(15)-Si(1)-C(11)	122.2
C(2)-C(1)-Si(1)	178.6	C(2a)-C(2)-C(1)	178.4

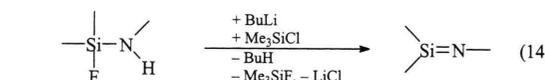
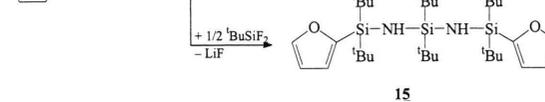
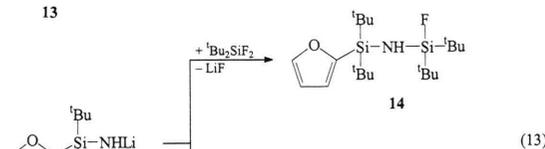
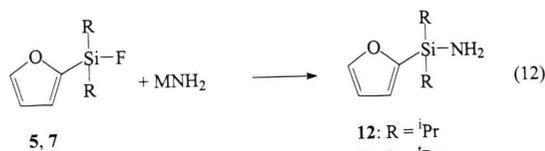
Abb. 2. Kristallstruktur von 1,4-Bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)butadiin (**10**).

10 erlaubt eine leichte Derivatisierung. Exemplarisch setzen wir **10** mit KOH um und erhielten das 1,4-Bis[di(*tert*-butyl)hydroxysilyl]butadiin (**11**).

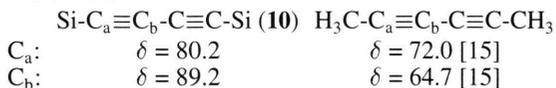
Kristallstruktur von **10**

Die Verbindung **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Moleküle von **10** zeigen eine aus sechs Atomen aufgebaute lineare SiCCCSi-Einheit. Die Fluoratome sind in *trans*-Konformation, die *tert*-Butylgruppen ekliptisch angeordnet. Die Winkel betragen an C(1) = 178.6(5)° und an C(2) = 178.4(7)°. Die Abweichung der Dieneinheit von der Linearität ist äußerst gering. Es handelt sich um ein delokalisiertes π -Elektronensystem, welches die Heteroatome teilweise mit einschließt. Die Si-C(sp²)-Bindung mit 183.5 pm ist kürzer als eine Si-C(sp³)-Bindung mit 187.0 pm. Auch die ¹³C-NMR-Verschiebungen stützen diese Annahme. Die Resonanzen sind im Vergleich zu organischen Diinen tieffeldverschoben [15].



¹³C-NMR:



3. Aminosilylfurane

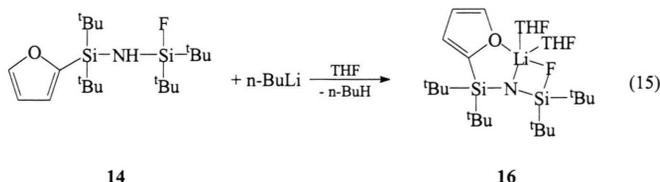
Die Umsetzungen der 2-Furanyl-fluorsilane mit Lithium- oder Natriumamid führen zur Bildung der entsprechenden 2-Furanyl-aminosilane.

12 und **13** sind klare, viskose Flüssigkeiten, die durch fraktionierte Destillation rein erhalten werden. Eine Kondensation unter NH₃-Abspaltung wird nicht beobachtet. Wird die NH₂-Gruppe metalliert, sind in Reaktionen mit Fluorsilanen Amino-fluorsilane und länger-kettige Silylamine synthetisierbar. Zum Beispiel reagiert das Lithiumderivat von **13** mit ^tBu₂SiF₂ zu **14** und **15**.

14 und **15** werden durch Destillation im Ölpumpenvakuum (0.01 mbar) rein erhalten. **15** ist bei Normaldruck ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 95 °C. **14** enthält stabilisierende Substituenten. Nach der von uns praktizierten Methode (Gl. (14)) sollte **14** zu einem Iminosilan reagieren [15].

4. Lithium-fluorsilyl-(2-furanylsilyl)amide

Wird **14** mit *n*-Butyllithium in THF lithiiert, so entsteht das Lithium-di(*tert*-butyl)fluorsilyl[di-



14

16

(*tert*-butyl)2-furanylsilyl]amid-THF-Addukt **16**. **16** enthält sowohl im Festkörper als auch in Lösung zwei Moleküle THF. Seine NMR-Daten stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

Das ^{19}F -NMR-Signal des Amids ($\delta = 11.7$) ist gegenüber dem des Amins **14** ($\delta = 1.0$) aufgrund des LiF-Kontakts um 10.7 in Richtung Tieffeld verschoben. Das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt eine Aufspaltung zum Dublett ($^1J_{\text{LiF}} = 3.9$ Hz). Die ^{29}Si -NMR-Signale sind gegenüber **14** hochfeldverschoben. Dies ist auf die SiN-Bindungsverkürzung im Amid zurückzuführen. Die $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung ($^1J_{\text{SiF}} = 260.6$ Hz) ist im Amid **16** aufgrund des Lithium-Fluor-Kontakts 43.2 Hz kleiner als im Amin **14** ($^1J_{\text{SiF}} = 303.8$ Hz). Die $^3J_{\text{SiF}}$ -Kopplung ist dagegen im Amid **16** ($^3J_{\text{SiF}} = 3.6$ Hz) größer als im Amin **14** ($^3J_{\text{SiF}} = 1.1$ Hz). **16** ist im Vakuum unzersetzt destillierbar. Erst oberhalb 140 °C gibt es im Vakuum die gebundenen THF-Moleküle ab. Lithiumfluorid-Eliminierung wird nicht beobachtet. **16** zersetzt sich oberhalb 180 °C. Die Synthese eines Iminosilans gelang nicht (Gl. (14)) [15].

Kristallstruktur von **16**

Der strukturelle Aufbau der lithiierten Aminofluorsilane ist ausschlaggebend für deren Reaktionsverhalten [15]. **16** kristallisiert aus THF als monomeres Amid in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$.

Das Lithiumatom liegt durch Bindungen an das Fluoratom, das Stickstoffatom, das Sauerstoffatom des Furanrestes sowie die Sauerstoffatome zweier THF-Moleküle fünffach koordiniert vor.

Die Struktur zeigt im Grundgerüst drei anellierte Ringsysteme bestehend aus einem planaren viergliedrigen NSiFLi-Ring, einem fünfgliedrigen SiNLiOC-Ring, bei dem das Lithiumatom etwas aus der Ringebene herausragt, und einem planaren fünfgliedrigen OCCCC-Ring (vgl. Abb. 4).

Die SiN-Bindungslängen betragen $\text{Si}(1)\text{-N}(1) = 164.0$ pm und $\text{Si}(2)\text{-N}(1) = 166.4$ pm. Beide Bindungen sind deutlich kürzer als SiN-Einfachbindun-

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **16**.

Si(2)-N(1)	166.4	Li(1)-O(1)	207.9
Si(1)-F(1)	166.3	Li(1)-O(2)	197.3
N(1)-Li(1)	216.2	Li(1)-O(3)	205.9
Si(1)-N(1)-Si(2)	161.5	O(2)-Li(1)-O(1)	103.8
N(1)-Si(1)-F(1)	103.7	O(2)-Li(1)-F(1)	97.6
Si(1)-F(1)-Li(1)	90.1	O(1)-Li(1)-F(1)	157.9
Si(2)-N(1)-Li(1)	108.1	O(2)-Li(1)-O(3)	93.6
Si(1)-N(1)-Li(1)	90.4	O(3)-Li(1)-O(1)	91.5
F(1)-Li(1)-N(1)	74.1	O(3)-Li(1)-F(1)	92.6
O(3)-Li(1)-N(1)	141.4	O(2)-Li(1)-N(1)	123.6
O(1)-Li(1)-N(1)	89.3		

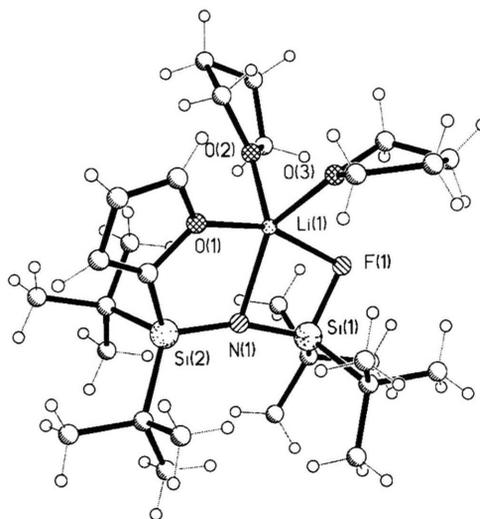
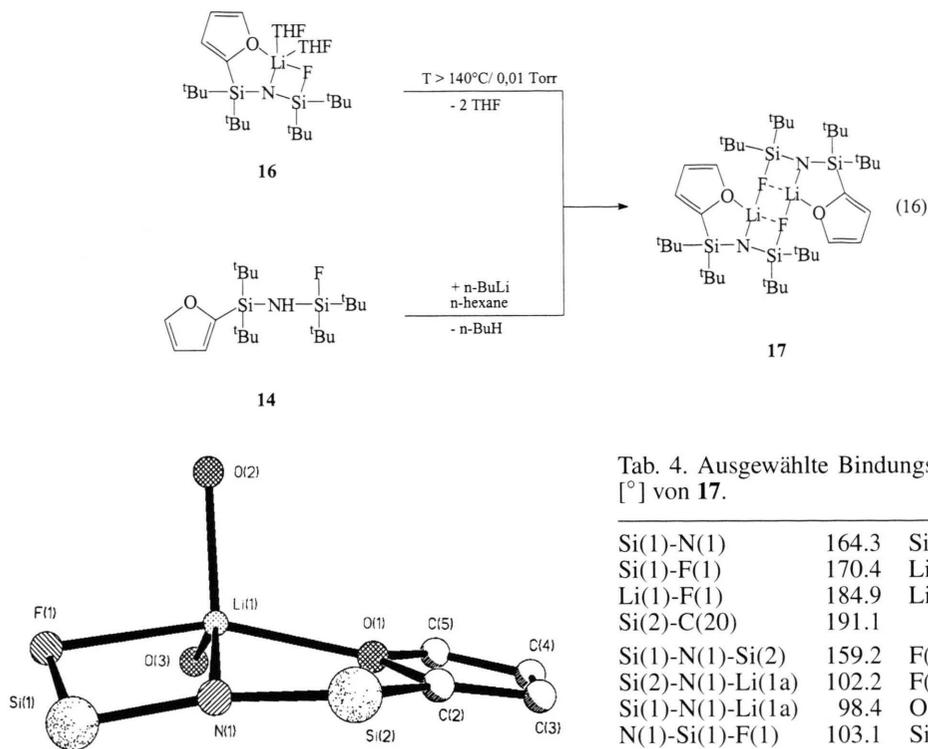


Abb. 3. Kristallstruktur des Lithium-di-*tert*-butylfluorsilyl(di-*tert*-butyl-2-furanylsilyl)amid-THF-Addukts (**16**).

gen mit 170 - 180 pm. Der Winkel am Stickstoffatom beträgt $\text{Si}(1)\text{-N}(1)\text{-Si}(2) = 161.5^\circ$ und die Winkelsumme am Stickstoffatom beträgt 359.9° , was Planarität anzeigt. Auffällig lang ist der LiN-Abstand mit 216.2 pm.

Die LiO-Abstände unterscheiden sich stark: der kürzeste ist der zu einem THF-Molekül $\text{Li}(1)\text{-O}(2) = 197.3$ pm, gefolgt von $\text{Li}(1)\text{-O}(3) = 205.9$ pm (THF) und $\text{Li}(1)\text{-O}(1) = 207.9$ pm (Furan). Abb. 4



Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **17**.

Si(1)-N(1)	164.3	Si(2)-N(1)	167.1
Si(1)-F(1)	170.4	Li(1a)-N(1)	200.5
Li(1)-F(1)	184.9	Li(1a)-O(24)	199.7
Si(2)-C(20)	191.1		
Si(1)-N(1)-Si(2)	159.2	F(1)-Li(1)-N(1a)	143.1
Si(2)-N(1)-Li(1a)	102.2	F(1)-Li(1a)-O(24)	118.9
Si(1)-N(1)-Li(1a)	98.4	O(24)-Li(1a)-N(1a)	95.7
N(1)-Si(1)-F(1)	103.1	Si(1)-F(1)-Li(1)	162.7

Abb. 4. Grundgerüst von **16** im Kristall.

veranschaulicht die räumliche Anordnung der Ringe sowie die pseudo-quadratisch-pyramidale Umgebung des Lithiumatoms.

Wird **16** im Vakuum (10^{-2} mbar) über 140°C erhitzt, so werden die zwei Moleküle THF abgegeben. **17** ist auch aus **14** in Toluol/*n*-Hexan zugänglich.

Kristallstruktur von **17**

17 kristallisiert aus Toluol in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

17 bildet im Kristall über zwei LiF-Bindungen ein Dimer. Dadurch ergeben sich fünf anellierte Ringe. Ein zentraler achtgliedriger $(\text{LiNSiF})_2$ -Ring besitzt in der Mitte ein Inversionszentrum. Über die beiden LiN-Bindungen schließt sich jeweils ein fünfgliedriger LiNSiCO -Ring an. Über die CO-Bindung ist an beide LiNSiCO -Ringe noch je ein fünfgliedriger Furan-Ring angefügt. Die Lithiumatome sind durch Bindungen zu einem Stickstoffatom, einem Sauerstoffatom und einem Fluoratom dreifach koordiniert. Die Bindungen sind kürzer

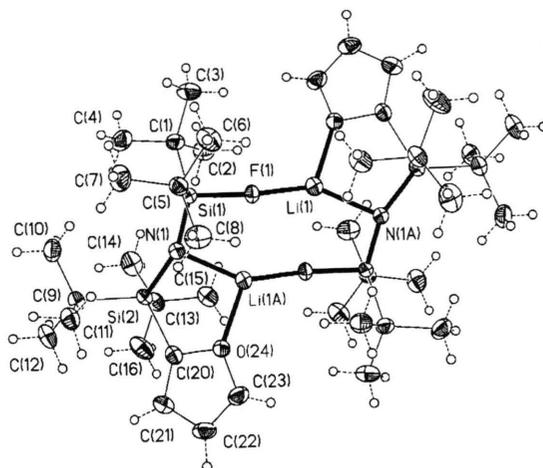


Abb. 5. Kristallstruktur des Lithium-di-*tert*-butylfluorsilyl(di-*tert*-butyl-2-furansilyl)amids (**17**).

als am fünffach koordinierten Lithium in Verbindung **16**. Die Winkelsumme beträgt am Lithiumatom 357.7° und am Stickstoffatom 359.8° , was jeweils Planarität anzeigt. Die SiN-Bindungsabstände liegen in der Größenordnung von SiN-Doppelbindungen.

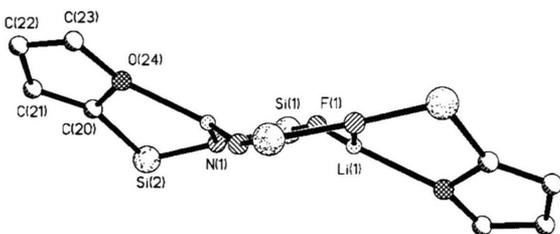


Abb. 6. Grundgerüst des Lithiumamids (**17**) in der Kristallstruktur.

Wie die Abb. 6 veranschaulicht, liegen die Atome des zentralen achtgliedrigen Ringes in einer Ebene, aus der ein Lithiumatom nach oben, das zweite nach unten herausragt. Die Siliciumatome Si(2) und Si(2a) der benachbarten Ringe liegen in der durch den achtgliedrigen Ring aufgespannten Ebene. Aus der Ebene der zwei fünfgliedrigen NLiOCSi-Ringe ragt das Stickstoffatom heraus. Für den Gesamtaufbau der Ringsysteme ergibt sich eine große „Sesselkonformation“.

Wie bei **16** tritt auch bei **17** beim Erwärmen keine Eliminierung von LiF unter Bildung eines Iminosilans ein.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen (mit Ausnahme der mit * gekennzeichneten) wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in einer trockenen Schutzgasatmosphäre (N₂, Ar) durchgeführt. Verwendetes *n*-Butyllithium lag als 15-proz. Lösung in *n*-Hexan vor, Lösungsmittel wurden mit LiAlH₄ getrocknet und – soweit möglich – über Natriumdraht, ansonsten über Molekularsieb aufbewahrt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch (¹H, ¹⁹F) verfolgt. Die Reinheit der isolierten Substanzen wurde kernresonanzspektroskopisch und nach Möglichkeit massenspektroskopisch oder gaschromatographisch gesichert.

Chlor-2-furanyl-dimethylsilan (**1**)

0.1 mol Furan (6.80 g) wird mit 0.1 mol *n*-Butyllithium (65.0 ml) versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Lithiumsalz wird bei –15°C zu einer Lösung aus 0.1 mol Me₂SiCl₂ (12.9 g) in 50 ml *n*-Hexan gegeben und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{–2} mbar) abgetrennt. Anschließende Destillation im Vakuum (12 mbar) liefert Verbindung **1**.

Ausb. 51%. – Sdp. 40°C/12 mbar. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.69 [s, 6H, SiMe], 6.43 [dd, 1H, 4-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 1.7 Hz], 6.85 [dd, 1H, 3-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ⁴J_{HH} =

0.6 Hz], 7.68 [dd, 1H, 5-H, ³J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.55 [s, SiC], 109.76 [s, 4-C], 121.83 [s, 3-C], 147.69 [s, 5-C], 155.47 [s, 2-C]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 9.23. – MS (EI) *m/z*(%) = 160(39) [M⁺], 145(100) [M-CH₃⁺]. – C₆H₉ClOSi (160.67): ber. C 48.45, H 5.65; gef. C 49.04, H 5.83.

Dimethyl-di(2-furanyl)silan (**2**)

0.1 mol Furan (6.80 g) wird mit 0.1 mol *n*-Butyllithium (65.0 ml) versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 0.05 mol Me₂SiCl₂ (6.50 g) bei R. T. zugegeben. Aufarbeitung analog Verbindung **1** liefert Verbindung **2**.

Ausb. 85%. – Sdp. 35°C/ 0.01 mbar. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.73 [s, 6H, SiMe], 6.53 [dd, 2H, 4-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 1.7 Hz], 6.90 [dd, 2H, 3-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz], 7.80 [dd, 2H, 5-H, ³J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 3.40 [s, SiC], 109.51 [s, 4-C], 121.28 [s, 3-C], 147.14 [s, 5-C], 156.60 [s, 2-C]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 24.01. – MS (EI) *m/z*(%) = 192(55) [M⁺], 177(100) [M-CH₃⁺]. – C₁₀H₁₂O₂Si (192.28): ber. C 62.47, H 6.29; gef. C 62.59, H 6.41.

tert-Butyl-tri(2-furanyl)silan (**3**) und Tetra(2-furanyl)silan (**4**)

0.1 mol Furan (6.80 g) wird mit 0.1 mol *n*-Butyllithium (65.0 ml) versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Suspension werden 0.03 mol ^tBuSiF₃ (4.27 g) in 50 ml *n*-Hexan zugegeben bzw. 0.03 mol SiF₄ (3.12 g) in die Suspension eingeleitet. Die entstandenen Rohprodukte werden im Vakuum (10^{–2} mbar) unter Erwärmen abgezogen. Verbindungen **3** und **4** werden durch Destillation im Vakuum (10^{–2} mbar) rein erhalten. **4** wird anschließend aus *n*-Hexan umkristallisiert.

3: Ausb. 89%. – Sdp. 80°C/ 0.01 mbar. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02 [s, 9H, CMe], 6.26 [dd, 3H, 4-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 1.1 Hz], 6.72 [dd, 3H, 3-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz], 7.57 [dd, 3H, 5-H, ³J_{HH} = 1.1 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.38 [s, SiC], 26.47 [s, SiCC₃], 109.56 [s, 4-C], 124.33 [s, 3-C], 147.71 [s, 5-C], 152.78 [s, 2-C]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –31.22. – MS (EI) *m/z*(%) = 286(15) [M⁺], 229(100) [M-C(CH₃)₃⁺]. – C₁₆H₁₈O₃Si (286.40). **4**: Ausb: 87%. – Schmp. 93 °C – 95 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.46 [dd, 1H, 4-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz], 6.98 [dd, 1H, 3-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz], 7.76 [dd, 1H, 5-H, ³J_{HH} = 1.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 109.93 [s, 4-C], 125.04 [s, 3-C], 148.58 [s, 5-C], 150.69 [s, 2-C]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –55.47. – MS (EI) *m/z*(%) = 296(100) [M⁺]. – C₁₆H₉O₄Si (296.35): ber. C 64.85, H 3.06; gef. C 64.61, H 2.97.

Fluor-2-furanyl-di(isopropyl)silan (5)

0.1 mol Furan (6.80 g) wird mit 0.1 mol *n*-Butyllithium (65.0 ml) versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Suspension werden 0.1 mol Diisopropyldifluorsilan (15.2 g) gegeben. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) vom entstandenen Lithiumfluorid abgetrennt. Durch Destillation im Vakuum (10^{-2} mbar) wird Verbindung **5** erhalten.

Ausb. 57%. – Sdp. 73°C/12 mbar. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.07$ [d, 6H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz], 1.13 [d, 6H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz], 1.19–1.40 [m, 2H, CH], 6.44 [ddd, 4-H, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 0.4$ Hz], 6.89 [ddd, 3-H, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 0.3$ Hz], 7.70 [dd, 5-H, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.21$ [d, SiC, $^2J_{\text{CF}} = 13.4$ Hz], 16.40 [s, SiCC₂], 109.29 [s, 4-C], 122.76 [s, 3-C], 147.35 [s, 5-C], 153.31 [d, 2-C, $^2J_{\text{CF}} = 22.5$ Hz]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -19.65$. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.19$ [d, $^1J_{\text{SiF}} = 291.5$ Hz]. – MS (EI) *m/z*: (%) = 200(20) [M^+], 185(8) [M-CH_3^+]. – C₁₀H₁₇FOSi (200.32).

Di(2-furanyl)di(isopropyl)silan (6)

0.1 mol Furan (6.80 g) wird mit 0.1 mol *n*-Butyllithium (65.0 ml) versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Suspension werden 0.05 mol Diisopropyldifluorsilan (7.60 g) gegeben. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluss erhitzt, bis die Reaktion beendet ist. Die Aufarbeitung erfolgt analog der Verbindung **5**.

Ausb. 80%. – Sdp. 70°C/12 mbar. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ [d, 12H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz], 1.45 [sept, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz], 6.45 [dd, 2H, 4-H, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz], 6.84 [dd, 2H, 3-H, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz], 7.74 [dd, 2H, 5-C, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.34$ [s, SiC], 17.72 [s, SiCC₂], 109.31 [s, 4-C], 122.97 [s, 3-C], 147.18 [s, 5-C], 154.28 [s, 2-C]. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -13.33$. – MS (EI) *m/z*: (%) = 248(20) [M^+], 205(100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]. – C₁₄H₂₀O₂Si (248.39): ber. C 67.70, H 8.12; gef. C 67.87, H 8.23.

Di(tert-butyl)fluor-2-furanylsilan (7)

0.1 mol Furan (6.80 g) wird mit 0.1 mol *n*-Butyllithium (65.0 ml) versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Suspension werden 0.1 mol Di-*tert*-butyldifluorsilan (18.0 g) gegeben. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) vom entstandenen Lithiumfluorid abgetrennt. Durch Destillation wird Verbindung **7** erhalten.

Ausb. 73%. – Sdp. 25°C/0.01 mbar. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ [d, 18H, Me, $^4J_{\text{HF}} = 1.7$ Hz], 6.46 [dd, 1H, 4-H, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz], 6.94 [ddd, 1H, 3-H, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 0.6$ Hz], 7.72 [ddd, 1H, 5-H, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, $^5J_{\text{HF}} = 0.6$ Hz]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.17$ [d, SiC, $^2J_{\text{CF}} = 12.2$ Hz], 26.91 [d, SiCC₃, $^3J_{\text{CF}} = 0.9$ Hz], 109.33 [s, 4-C], 122.69 [s, 3-C], 146.98 [d, 5-C, $^4J_{\text{CF}} = 1.11$ Hz], 153.77 [d, 2-C, $^2J_{\text{CF}} = 23.7$ Hz]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -25.22$. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.15$ [d, $^1J_{\text{SiF}} = 296.1$ Hz]. – MS (EI) *m/z*: (%) = 228(40) [M^+], 171(100) [$\text{M-C}(\text{CH}_3)_3^+$]. – C₁₂H₂₁FOSi (228.38).

2.5-Bis(diisopropylfluorsilyl)furan (8) und 2.5-Bis(di-tert-butylfluorsilyl)furan (9)

0.1 mol Furan (6.80 g) wird mit 0.2 mol *n*-Butyllithium (130 ml) versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Suspension werden 0.2 mol Diisopropyldifluorsilan (30.4 g) bzw. Di-*tert*-butyldifluorsilan (36.0 g) gegeben. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) vom entstandenen Lithiumfluorid abgetrennt. Anschließende Destillation liefert Verbindung **8** bzw. **9**.

8: Ausb. 64%. – Sdp. 65°C/0.01 mbar. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.08$ [d, 12H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz], 1.12 [d, 12H, Me, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz], 1.20–1.40 [m, 4H, CH], 6.90 [s, 2H, 3-H, 4-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.40$ [d, SiC, $^2J_{\text{CF}} = 13.3$ Hz], 16.46 [s, SiCC₂], 122.27 [s, 3-C, 4-C], 158.80 [dd, 2-C, 5-C, $^2J_{\text{CF}} = 21.5$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 0.9$ Hz]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.80$. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.49$ [d, $^1J_{\text{SiF}} = 292.4$ Hz]. – MS (EI) *m/z*: (%) = 332(25) [M^+], 289(5) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]. – C₁₆H₃₀F₂O₂Si₂ (332.58).

9: Ausb. 78%. – Sdp. 90°C/0.01 mbar. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.09$ [d, 36H, Me, $^4J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz], 6.90 [s, 2H, 3-H, 4-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.05$ [d, SiC, $^2J_{\text{CF}} = 12.1$ Hz], 26.88 [d, SiCC₃, $^3J_{\text{CF}} = 1.0$ Hz], 122.2 [s, 3-C, 4-C], 158.9 [dd, 2-C, 5-C, $^2J_{\text{CF}} = 24.0$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz]. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -25.66$. – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.44$ [d, $^1J_{\text{SiF}} = 297.0$ Hz]. – MS (EI) *m/z*: (%) = 388(30) [M^+], 331(100) [$\text{M-C}(\text{CH}_3)_3^+$]. – C₂₀H₃₈F₂O₂Si₂ (388.68): ber. C 61.80, H 9.85; gef. C 62.02, H 9.96.

1.4-Bis(di-tert-butylfluorsilyl)butadiin (10)

0.10 mol Furan (6.80 g) wird mit 0.25 mol *n*-Butyllithium (163 ml) versetzt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Suspension werden 0.20 mol Di-*tert*-butyldifluorsilan (36.0 g) gegeben. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluss erhitzt, bis die Reaktion beendet ist. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-2} mbar) vom entstandenen

Lithiumfluorid abgetrennt. Verbindung **10** wird nach Destillation der Rohprodukte fraktioniert kristallisiert.

Ausb. 8%. – Schmp. 100°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 [d, Me, ⁴J_{HF} = 1.1 Hz], – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.07 [d, SiCC₃, ²J_{CF} = 13.3 Hz], 26.53 [d, SiCC₃, ³J_{CF} = 0.8 Hz], 80.15 [dd, SiC, ²J_{CF} = 22.7 Hz, ⁵J_{CF} = 0.8 Hz], 89.18 [dd, CC, ³J_{CF} = 4.6 Hz, ⁴J_{CF} = 1.9 Hz]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –17.52. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 5.02 [d, ¹J_{SiF} = 301.2 Hz]. – MS (EI) *m/z*: (%) = 370(100) [M⁺], 331(70) [M–C(CH₃)₃⁺]; (FI) *m/z*: (%) = 370(100) [M⁺]. – C₂₀H₃₆F₂Si₂ (370.67).

1,4-Bis(di-tert-butylhydroxysilyl)butadiin (**11**)

Zu einer Suspension aus 0.02 mol Kaliumhydroxid (1.12 g) in 200 ml Diethylether werden 0.01 mol der Verbindung **10** gegeben. Die Suspension wird 24 h bei R. T. gerührt. Die Reaktionsmischung wird zur Abtrennung vom entstandenen Kaliumfluorid filtriert. Anschließend wird der Diethylether im Vakuum (10^{–2} mbar) abgetrennt. Die erhaltene Verbindung **11** kann aus Diethylether kristallisiert werden.

Ausb. 72%. – Schmp. 107°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 [s, 36H, Me], 1.81 [br, s, 2H, OH]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.85 [s, SiCC₃], 27.08 [s, SiCC₃], 110.73 [s, SiC], 122.01 [s, CCC]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –4.64. – MS (EI) *m/z*: (%) = 309(80) [M⁺–C₄H₉]. – C₂₀H₃₈O₂Si₂ (366.69); ber. C 65.51, H 10.44; gef. C = 65.43, H 10.34.

Aminodiisopropyl-2-furanylsilan (**12**) und Aminodi-tert-butyl-2-furanylsilan (**13**)

0.1 mol NaNH₂ (3.9 g) wird in 100 ml THF suspendiert. Die Suspension wird bis zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze werden 0.1 mol der Verbindungen **5** bzw. **7** dazugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt, bis die Reaktion beendet ist. Durch Filtration wird das entstandene Natriumfluorid abgetrennt. Destillation im Vakuum (10^{–2} mbar) liefert die Verbindungen **12** und **13**.

12: Ausb. 67%. – Sdp. 82 °C / 12 mbar. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.37 - 0.49 [br,s, 2H, NH], 0.73 [sept, 2H, CH, ³J_{HH} = 6.9 Hz], 0.91 [d, 12H, Me, ³J_{HH} = 6.9 Hz], 6.27 [dd, 1H, 4-H, ³J_{HH} = 3.2 Hz, ³J_{HH} = 1.7 Hz], 6.61 [dd, 1H, 3-H, ³J_{HH} = 3.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz], 7.55 [dd, 1H, 5-H, ³J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.72 [s, SiC], 16.99 [s, SiCC₂], 108.68 [s, 4-C], 120.73 [s, 3-C], 146.14 [s, 5-C], 157.56 [s, 2-C]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –4.69. – MS (EI) *m/z*: (%) = 154(80) [M⁺–C₃H₇]. – C₁₀H₁₉NOSi (197.35).

13: Ausb. 92%. – Sdp. 49 °C / 0.01 mbar. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.5 - 0.7 [br,s, 2H, NH], 1.02 [s, 18H, Me], 6.37 [dd, 1H, 4-H, ³J_{HH} = 3.2 Hz, ³J_{HH} = 1.7 Hz], 6.73 [dd, 1H, 3-H, ³J_{HH} = 3.2 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz], 7.65 [dd,

1H, 5-H, ³J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.55 [s, SiC], 27.79 [s, SiCC₃], 108.94 [s, 4-C], 121.41 [s, 3-C], 146.25 [s, 5-C], 158.50 [s, 2-C]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –4.15. – MS (EI) *m/z*: (%) = 225(5) [M⁺], 168(50) [M–C(CH₃)₃⁺], 151(100) [M–C(CH₃)₃NH₂⁺]. – C₁₂H₂₃NOSi (225.40); ber. C 63.95, H 10.28; gef. C 64.07, H 10.41.

Di-tert-butylfluorsilyl(di-tert-butyl-2-furanylsilyl)amin (**14**) und Di-tert-butyl-bis(di-tert-butyl-2-furanylsilyl-amino)silan (**15**)

Eine Lösung aus 0.1 mol **13** (22.5 g) in 150 ml *n*-Hexan und 50 ml THF wird mit 0.1 mol *n*-Butyllithium (65 ml) versetzt und anschließend unter Rückfluss erhitzt, bis die Butanabspaltung beendet ist. Zur abgekühlten Reaktionslösung wird 0.1 mol ^tBu₂SiF₂ (18.0 g) gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt, bis die Reaktion beendet ist. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum (10^{–2} mbar) vom entstandenen Lithiumfluorid abgetrennt. Anschließende Destillation liefert Verbindung **14** und **15**.

14: Ausb. 91%. – Sdp. 120 °C / 0.01 mbar. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.40 - 0.47 [br,d, 1H, NH, ³J_{HF} = 9.9 Hz], 0.99 [d, 18H, FSiCMe, ⁴J_{HF} = 1.0 Hz], 1.10 [s, 18H, Me], 6.37 [dd, 1H, 4-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 1.7 Hz], 6.86 [dd, 1H, 3-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz], 7.63 [dd, 1H, 5-H, ³J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.88 [s, SiC], 21.00 [d, FSiC, ²J_{CF} = 15.5 Hz], 27.76 [s, SiCC₃], 28.51 [d, FSiCC₃, ³J_{CF} = 1.3 Hz], 109.28 [s, 4-C], 122.66 [s, 3-C], 145.74 [s, 5-C], 156.52 [s, 2-C]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 [d, ³J_{HF} = 9.9 Hz]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –4.66 [d, SiC₃, ³J_{SiF} = 1.1 Hz], 2.54 [d, SiF, ¹J_{SiF} = 303.8 Hz]. – MS (EI) *m/z*: (%) = 328(100) [M–C₄H₉⁺]. – C₂₀H₄₀FNOSi₂ (385.71); ber. C 62.28, H 10.45; gef. C 62.51, H 10.62.

15: Ausb. 6%. – Schmp. 95°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 [s, 18H, N₂SiCMe], 1.07 [s, 36H, Me], 6.37 [dd, 2H, 4-H/4'-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ³J_{HH} = 1.7 Hz], 6.93 [dd, 2H, 3-H/3'-H, ³J_{HH} = 3.3 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz], 7.63 [dd, 2H, 5-H/5'-H, ³J_{HH} = 1.7 Hz, ⁴J_{HH} = 0.5 Hz]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.82 [s, SiC], 22.91 [s, N₂SiC], 29.35 [s, N₂SiCC₃], 29.49 [s, SiCC₃], 109.43 [s, 4-C], 123.37 [s, 3-C], 145.83 [s, 5-C], 155.88 [s, 2-C]. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = –7.49 [s, SiC₃], –0.18 [s, SiN₂]. – MS (EI) *m/z*: (%) = 533(100) [M–C₄H₉⁺]. – C₃₂H₆₂N₂O₂Si₃ (591.11).

Lithium-di-tert-butylfluorsilyl(di-tert-butyl-2-furanylsilyl)amid-THF-Addukt (**16**)

0.01 mol **14** (3.85 g) wird in 50 ml THF gelöst und mit 0.01 mol *n*-Butyllithium (6.50 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluss erhitzt, bis die Reaktion beendet ist. **16** kristallisiert bei –15 °C aus der Reaktionslösung.

Tab. 5. Kristalldaten von **4**, **10**, **16** und **17**.

	4	10	16	17
Summenformel	C ₁₆ H ₁₂ O ₄ Si	C ₂₀ H ₃₆ F ₂ Si ₂	C ₃₀ H ₅₉ FLiNO _{3,50} Si ₂	C ₄₀ H ₇₈ F ₂ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₄
Molmasse	296.35	370.67	571.90	783.28
Temperatur [K]	220(2)	153(2)	150(2)	153(2)
Wellenlänge [pm]	71.073	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	tetragonal	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P4 ₂ c	P1	C2/c	P1
<i>a</i> [pm]	1101.4(2)	615.0(4)	39.37.0(3)	889.4(2)
<i>b</i> [pm]	1101.4(2)	859.0(7)	1047.6(2)	1123.6(3)
<i>c</i> [pm]	651.0(10)	1191.0(8)	1682.3(3)	1314.9(4)
α [°]	90	105.86(6)	90	75.48(2)
β [°]	90	96.1(2)	100.74(3)	72.57(12)
γ [°]	90	101.9(3)	90	72.34(11)
Zellvolumen [nm ³]	0.7897	0.584(7)	6.817(6)	1.1761(6)
Z	2	1	8	1
Berechnete Dichte [Mg/m ³]	1.246	1.055	1.114	1.106
Absorptionskoeff. [mm ⁻¹]	0.160	0.167	0.140	0.167
F(000)	308	202	2612	428
Kristallgröße [mm]	0.70×0.40×0.30	0.70×0.70×0.60	0.70×0.70×0.20	0.50×0.30×0.30
Gemessener 2θ Bereich [°]	3.64 bis 25.02	3.54 bis 25.02	3.53 bis 22.53	3.52 bis 22.54
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -2 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 9 0 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-42 ≤ <i>h</i> ≤ 42 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -6 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Gemessene Reflexe	1289	1938	6395	4107
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int.})	536 (0.0558)	1938 (0.0000)	4448 (0.0293)	3078 (0.0359)
Strukturverfeinerung		— Vollmatrix Least-Squares an F ² —		
Daten/Restraints/Parameter	535 / 0 / 48	1933 / 0 / 115	4441 / 0 / 360	3074 / 0 / 247
GOOF an F ²	1.128	1.171	1.037	1.030
Endgült. <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0933 <i>wR</i> 2 = 0.2812	<i>R</i> 1 = 0.0854 <i>wR</i> 2 = 0.2481	<i>R</i> 1 = 0.0423 <i>wR</i> 2 = 0.0980	<i>R</i> 1 = 0.0353 <i>wR</i> 2 = 0.0884
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.1007 <i>wR</i> 2 = 0.2974	<i>R</i> 1 = 0.0905 <i>wR</i> 2 = 0.2610	<i>R</i> 1 = 0.0563 <i>wR</i> 2 = 0.1132	<i>R</i> 1 = 0.0439 <i>wR</i> 2 = 0.0986
Max. [enm ⁻³]	458	662	300	261
Min. [enm ⁻³]	-396	-521	-292	-210

Ausb. 95%. – Schmp. 74°C – 80°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.31 [s, 18H, CMe], 1.32 [m, 8H, CH₂], 1.37 [d, 18H, FSiCMe], 3.46 [m, 8H, OCH₂], 6.22 [dd, 1H, 4-H, ³*J*_{HH} = 3.3 Hz, ³*J*_{HH} = 1.7 Hz], 6.53 [dd, 1H, 3-H, ³*J*_{HH} = 3.3 Hz, ⁴*J*_{HH} = 0.4 Hz], 7.14 [dd, 1H, 5-H, ³*J*_{HH} = 1.7 Hz, ⁴*J*_{HH} = 0.4 Hz]. – ⁷Li-NMR (C₆D₆): δ = 0.59 [d, ¹*J*_{LiF} = 3.9 Hz]. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 22.0 [d, SiC, ⁴*J*_{CF} = 1.8 Hz], 22.4 [d, FSiC, ²*J*_{CF} = 20.5 Hz], 25.5 [s, CH₂], 29.2 [s, SiCC₃], 29.6 [s, FSiCC₃], 68.0 [s, OCH₂], 110.8 [s, 4-C], 117.8 [s, 3-C], 142.9 [s, 5-C], 147.3 [s, 2-C]. – ¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ = 11.7. – ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = -21.8 [d, SiC₃, ³*J*_{SiF} = 3.6 Hz], -7.5 [d, SiF, ¹*J*_{SiF} = 260.6 Hz]. – MS (EI) *m/z*: (%) = 334(100) [M-(C₄H₉)-2(THF)⁺]. – C₂₈H₅₅FLiNO₃Si₂ (535.85).

Lithium-di-tert-butylfluorsilyl(di-tert-butyl-2-furanyl-silyl)amid (17)

Die Darstellung von **17** erfolgt analog Verbindung **16** in Toluol als Lösungsmittel. – Ausb. 56%. – Schmp.

195 °C (Zers.). – ⁷Li-NMR (C₆D₆/*n*-Hexan): δ = 1.03 [br.s.]. – ¹⁹F-NMR (C₆D₆/*n*-Hexan): δ = 8.07 [s]. – C₄₀H₇₈F₂Li₂N₂O₂Si₄ (783.29).

Kristallstrukturanalyse von **4**, **10**, **16** und **17**

Eine Zusammenfassung der Kristalldaten ist in Tab. 5 gegeben. Die Datensammlungen erfolgten auf einem Stoe-Siemens-AED2 Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [17] und nach F²-Werten mit SHELXL-93 [18] verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication“ nos. CCDC-145488, CCDC-145489, CCDC-145490 und CCDC-145491 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Da-

ten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (FAX: (+44)1223-336-033; Email: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Organic Reactions*, John Wiley, New York, Vol. **26**, 1 - 360 (1979).
- [2] B. J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford (1974).
- [3] J. M. Mallau, R. L. Bebb, *Chem. Rev.* **69**, 693 (1969).
- [4] L. Brandsma, H. Verkruijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer Verlag, Berlin (1987).
- [5] M. S. Ho, H. N. C. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1238 - 1240 (1989).
- [6] A. P. Kotikowski, *Heterocycles* **16**, 267 - 291 (1981).
- [7] N. H. Anderson, D. A. McCrae, D. B. Grotjahn, S. Y. Gahbe, L. J. Theodore, R. M. Ippolito, T. K. Sarkar, *Tetrahedron* **37**, 4069 - 4079 (1981).
- [8] a) Z. J. Pang, F. Bocchio, O. Sterner, *Tetrahedron Lett.* **33**, 6863 - 6866 (1992); b) R. C. Cambie, P. A. Craw, M. J. Stone, *J. Nat. Prod.* **51**, 293 - 297 (1988); c) S. Hirsch, Y. Kashman, *J. Nat. Prod.*, **51**, 1243 - 1245 (1988).
- [9] a) N. Katagiri, H. A. Haneda, C. Kaneko, *J. Org. Chem.* **53**, 5464 - 5470 (1988); b) W. Eberbach, H. Fritz, N. Laber, *Angew. Chem.* **100**, 599 - 600 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 568 - 569 (1988); c) B. H. Lipschutz, *Chem. Rev.* **86**, 795 - 819 (1986); d) W. Eberbach, N. Laber, J. Bussenius, H. Fritz, G. Rihs, *Chem. Ber.* **126**, 975 - 995 (1993).
- [10] E. Lukevics, M. G. Voronkov, *Khim. Geterotsikl. Soedin. Akad. Nauk. Latv. SSR* **31** (1965).
- [11] F. Riedmiller, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *Organometallics* **18**, 2760 (1999).
- [12] a) T. J. Barton, G. P. Hussmann, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6316 (1983); b) A. J. Carpenter, D. J. Chadwick, *Tetrahedron Lett.* **26**, 5335 (1985); c) W. Eberbach, H. Fritz, N. Laber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 568 (1988); d) E. J. Bures, B. A. Keay, *Tetrahedron Lett.* **29**, 1247 (1988).
- [13] D. J. Chadwick, Ch. Willbe, *J. Chem. Soc., Perkin* **1**, 887 - 893 (1977).
- [14] R. Gräffing, L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 264 (1976).
- [15] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, S. 179 Georg Thieme Verlag Stuttgart (1991).
- [16] I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. in Organomet. Chem.* **39**, 159 - 192 (1996).
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **46**, 467 (1990).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen (1993).