

Bis(1-cyclohexen-3-on-1-oxy)silane, Silyl-enole von β -Ketonen

Bis (1-cyclohexene-3-on-1-oxy)silanes, Silyl-enoles of β -Ketones

Wibke Dietz, Yvonne Schwerdtfeger, Uwe Klingebiel und Mathias Noltemeyer

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, 1371–1376; received July 13, 2007

5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dione (dimedone) and cyclohexan-1,3-dione react with $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ in the presence of triethylamine to give the bis(1-cyclohexene-3-on-1-oxy)di t -butylsilanes **2** and **3**. Using dimedone and Cl_2SiMe_2 , the analogous dimethylsilane **1** is obtained. A 1,4-Michael-Addition occurs using cyclohexan-1,3-dione in the reaction with Cl_2SiMe_2 to give a spirocyclic diketone (**4**). The reaction of cyclohexan-1,3-dione with lithium-diisopropylamide and F_3SiCMe_3 leads to the formation of a salt $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2\text{HF}[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2]_2$, **5**. The crystal structures of **2**–**5** were determined.

Key words: Silylenole, Cyclohexan-1,3-dione, Spirocyclic Diketone

Einleitung

Durch die Polarisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung besitzen Ketone zwei Reaktionszentren, das partiell negativ geladene Sauerstoff- und das leicht positiv geladene Kohlenstoffatom. Die Carbonylgruppe weist dabei ein großes Dipolmoment auf (*ca.* 9×10^{-3} cm). Wasserstoffatome, an einem α -Kohlenstoffatom gebunden, sind durch die benachbarte Carbonylgruppe stark acid, ihre pK_a -Werte liegen zwischen 19 und 21. Der Austritt eines α -Protons führt zu Enolaten. Diese Keto-Enol-Tautomerie spielt bei Reaktionen von Carbonylverbindungen eine entscheidende Rolle. In einfachen Carbonylverbindungen liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der Ketone (Tab. 1). Der Enolgehalt des Acetons beträgt beispielsweise nur $2,5 \times 10^{-4}$ %.

Die Energiedifferenz zwischen Enol und Keton beträgt *ca.* 100 kJ mol^{-1} . Die Keto-Form ist somit die thermodynamisch stabilere Form. Die Enol-Formen der einfachen Carbonylverbindungen können daher normalerweise nicht isoliert werden [1]. Steht die Enol-Doppelbindung jedoch in Konjugation mit einer weiteren Doppelbindung, so wird die Enol-Form stabilisiert. 1,3-Dicarbonylverbindungen (β -Dicarbonyle) enthalten größere Mengen an Enol. So liegt Dimedon (5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion) zu 33 % in seiner Enol-Form vor [2].

Enol		Keton	
C=O	360	C=O	750
O–H	460	C–H	410
C=C	590	C–C	350
gesamt:	1410	gesamt:	1510

Tab. 1. Bindungsenthalpien [kJ mol^{-1}] der Ketone und Enole.

Erst Mitte des letzten Jahrhunderts wurden Reaktionen von Tri(alkyl)chloresilanen mit Carbonylverbindungen durchgeführt und die Bildung von Silylenolen IR- sowie NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Stabilität der Si–O-Bindung verschiebt die Gleichgewichte auf die Seite der Enole.

Silyl-enole haben in der organischen Synthese breite Anwendung gefunden [3]. Zum Beispiel dienen sie zum Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen über Alkylierung, Adolreaktion, Claisen- und Knoevenagel-Kondensation, Michael-Addition und eine Reihe ähnlicher Reaktionen [4, 5].

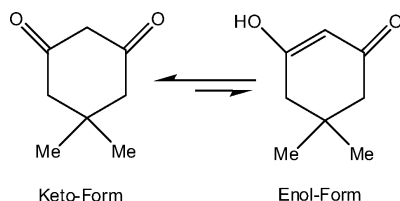
In der Literatur findet man chlor-, alkoxy- und amino-funktionelle Silyl-enole [6]. Wir stellten kürzlich fluorfunktionelle Silyl-enole dar und zeigten deren Verwendung zur Synthese von Bis- und Tris(enol)-silanen [7]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Herstellung von Silyl-enolen der β -Diketone Dimedon (5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion) und Cyclohexan-1,3-dion, zeigen eine Michael-Addition zu einem spirocyclischen Diketon und präsentieren die Kristallstruktur eines Dialkylammonium-1,3-cyclohexenolats, das unter Einschluss

von HF ein Dimeres bildet. **4** entsteht durch Hydrolyse des eingesetzten Fluorsilans.

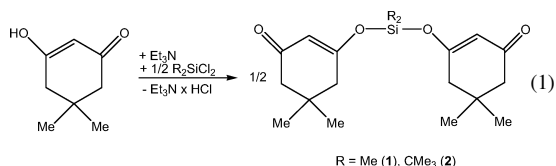
Ergebnisse und Diskussion

Synthese von Bis(1-cyclohexen-3-on-1-oxy)dialkylsilanen

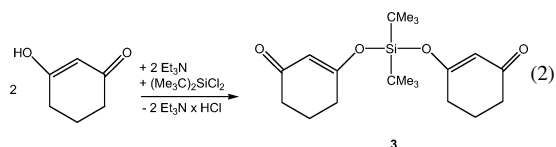
Dimedon zeigt ein Keto-Enol-Gleichgewicht mit Anteilen der Komponenten von etwa 3 : 1.



Im festen Zustand kristallisiert das Dimedon in der Enol-Form. Die beiden Formen können bei Raumtemperatur nicht voneinander getrennt werden. In Reaktionen des Dimedons mit Chlorsilanen in Gegenwart von Aminen als HCl-Fänger [8] oder des lithiierten Dimedons mit Fluorsilanen entstehen jedoch Silyl-enole. Bei Ansätzen im molaren Verhältnis 2 : 1 isolierten wir die Bis(1-cyclohexen-3-on-1-oxy) dialkylsilane **1** und **2** (Gl. 1).

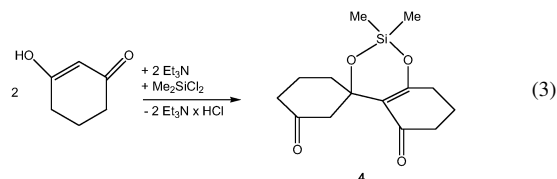


In der Reaktion von Cyclohexan-1,3-dion mit Di-*tert*-butyldichlorsilan entsteht ebenfalls das Bis(1-cyclohexen-3-on-1-oxy)-dialkylsilan **3** (Gl. 2).

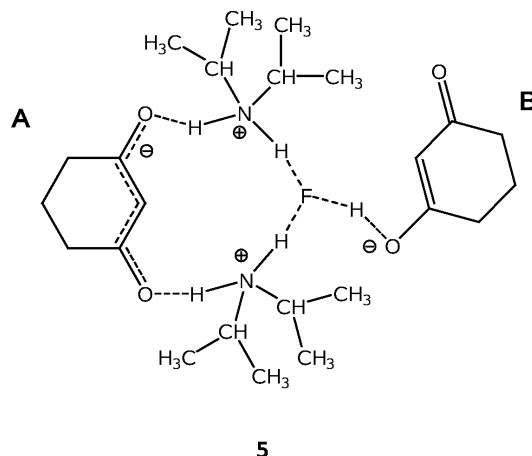


In der analogen Umsetzung des Cyclohexen-1,3-dions mit Me₂SiCl₂ wird das spirocyclische Keton **4** gebildet (Gl. 3).

Der Reaktionsmechanismus folgt einer 1,4-Michael-Addition zweier Enole und ihrer zweifachen Silylierung. Verbindung **4** ist chiral. NMR-spektroskopisch wurde nur ein Isomer als Recemat gefunden.



Bei der Umsetzung des Li-enolats von Cyclohexen-1,3-dion mit ^tBuSiF₃ entstand durch partielle Hydrolyse das Produkt **5**.



Kristallstrukturen

Die Silyl-enole **2** und **3**

Die Verbindungen **2** und **3** wurden aus *n*-Hexan bzw. THF in röntgentauglichen Kristallen erhalten (Abb. 1, 2).

Die kurze Si–O-Bindung in **2** bewirkt eine Verkürzung der benachbarten C–O-Einfachbindung auf *ca.* 135 pm (berechneter Wert: 143 pm). Bei den Bindungen C(3)–C(10) und C(14)–C(15) handelt es sich um C=C Doppelbindungen (133 pm). Die benachbarte C–C-Einfachbindung wird mit *ca.* 145 pm gemessen. Die C–O–Si-Winkel sind deutlich aufgeweitet und betragen 138 bzw. fast 140°. Die Winkel innerhalb der beiden Ringe lassen dieselbe Tendenz wie beim Dimedon erkennen. Nahe der Doppelbindung betragen sie innerhalb des Rings *ca.* 120° und sinken bis zu einem ungefähren Wert des Tetraederwinkels bei C(5). In der Packung sind die Moleküle über Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe und einem Wasserstoffatom der *tert*-Butylgruppe eines anderen Moleküls verbunden.

Die Kristallstruktur der Verbindung **3** ist ähnlich, da sich das Molekül lediglich durch die fehlen-

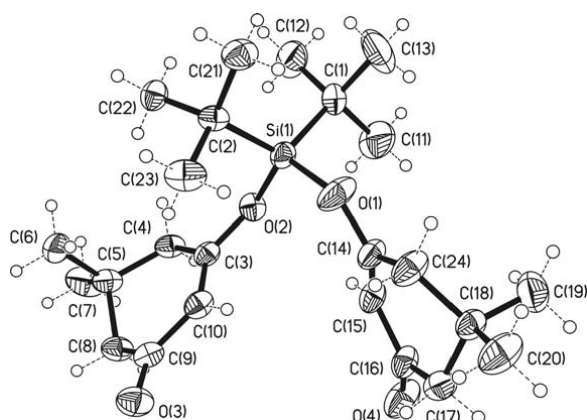


Abb. 1. Molekülstruktur der Verbindung **2**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–O(2) 164,9(1), Si(1)–O(1) 165,6(2), O(2)–C(3) 135,7(2), O(1)–C(14) 134,8(2), C(3)–C(10) 133,0(3), C(14)–C(15) 133,2(3), C(10)–C(9) 146,0(3), C(15)–C(16) 144,6(3), O(3)–C(9) 122,2(2), O(4)–C(16) 122,0(2); C(3)–O(2)–Si(1) 139,7(1) C(3)–C(10)–C(9) 121,2(2), C(8)–C(5)–C(4) 108,5(2), C(8)–C(5)–C(7) 109,9(2), C(8)–C(5)–C(6) 109,5(2).

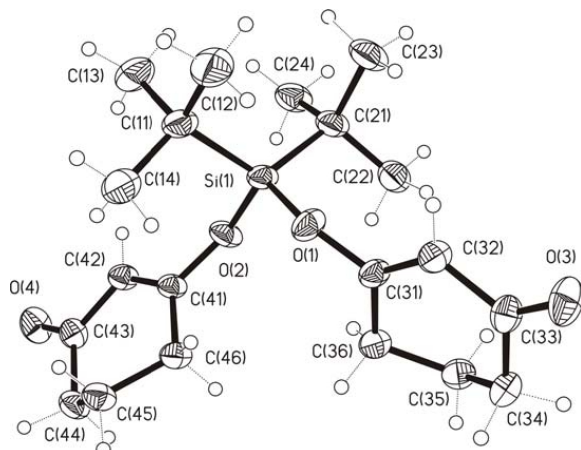


Abb. 2. Molekülstruktur der Verbindung **3**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–O(2) 164,4(1), O(1)–C(31) 135,3(2), C(31)–C(32) 133,5(2), C(32)–C(33) 145,3(2), O(3)–C(33) 122,0(2); C(31)–O(1)–Si(1) 138,6(1), C(36)–C(31)–C(32) 123,5(1), C(31)–C(32)–C(33) 121,8(1), C(36)–C(35)–C(34) 111,1(1).

den Methylgruppen von Verbindung **2** unterscheidet (Abb. 2).

Die Si–O-Bindung der Verbindung **3** ist wie in **2** recht kurz und die benachbarte C–O-Bindung wird mit 135 pm gemessen. Die Bindungslängen C(41)–C(42) und C(31)–C(32) liegen wieder im Bereich von C=C-Doppelbindungen.

Die Winkel innerhalb der Ringe weisen aufgrund der Doppelbindung Werte nahe 120° auf. Sie sin-

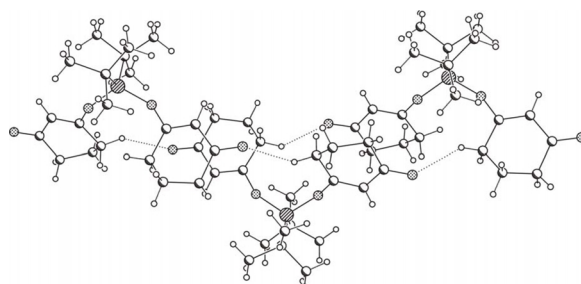


Abb. 3. Packungsplot der Verbindung **3**.

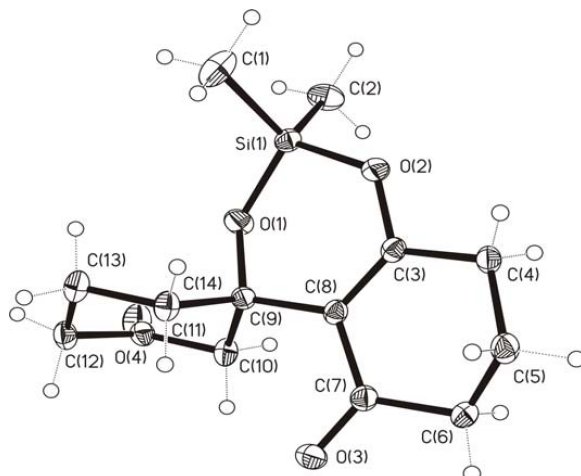


Abb. 4. Molekülstruktur der Verbindung **4**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–O(2) 167,3(1), Si(1)–O(1) 163,1(1), O(2)–C(3) 135,5(2), O(1)–C(9) 144,7(2), C(3)–C(8) 136,2(2), C(9)–C(10) 153,9(2), C(8)–C(7) 147,7(2), C(10)–C(11) 151,4(2), O(3)–C(7) 123,1(2), O(4)–C(11) 22,0(2), C(8)–C(9) 153,3(2); C(3)–O(2)–Si(1) 123,9(9), C(9)–O(1)–Si(1) 126,3(8), C(14)–C(9)–C(10) 109,9(1), C(8)–C(3)–C(4) 125,4(1), C(9)–C(10)–C(11) 109,9(1), C(3)–C(8)–C(7) 117,9(1), C(12)–C(13)–C(14) 111,9(1), C(4)–C(5)–C(6) 109,7(1).

ken bis zu einem Wert von 111° und 110° bei C(35) bzw. C(45).

Die einzelnen Moleküle sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Die Bindung entsteht über ein Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des einen Moleküls mit einem Wasserstoffatom einer CH₂-Gruppe des anderen Moleküls (Abb. 3).

Das spirocyclische Diketon **4**

Die Verbindung **4** kristallisiert aus *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n*, (*Z* = 4). Die Struktur ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Im Kristall der Verbindung **4** sind die Moleküle durch Wasserstoffbrücken, die zwischen dem

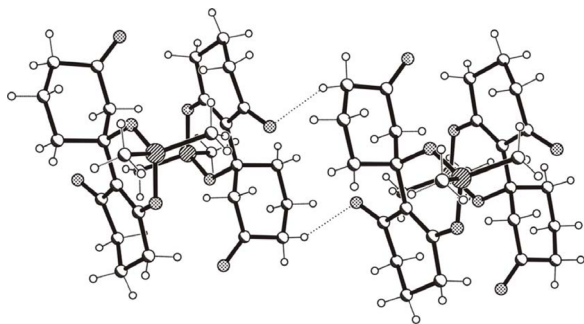


Abb. 5. Packungsplot der Verbindung 4.

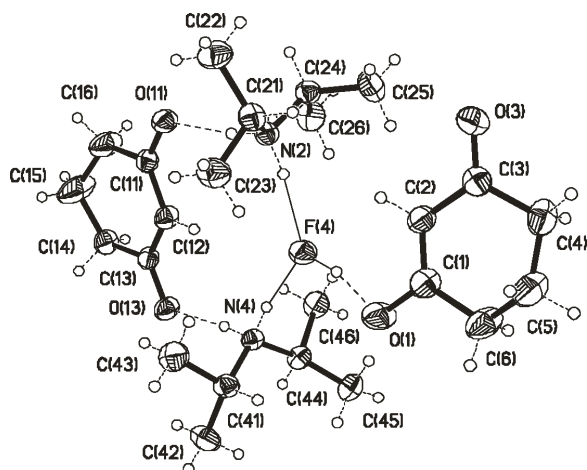


Abb. 6. Kristallstruktur der Verbindung 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: O(1)–C(1) 133,9(2), O(3)–C(3) 123,3(2), C(1)–C(2) 134,5(3), C(1)–C(6) 149,3(3), C(2)–C(3) 144,6(3), C(5)–C(6) 152,4(3), O(11)–C(11) 127,0(2), O(13)–C(13) 126,8(2), C(11)–C(12) 138,9(3), C(11)–C(16) 151,0(3), C(14)–C(15) 146,9(3), C(15)–C(16) 143,4(3), N(2)–C(21) 150,6(2), N(4)–C(41) 149,9(2); O(1)–C(1)–C(2) 123,7(2), O(1)–C(1)–C(6) 113,8(2), C(2)–C(1)–C(6) 122,5(2), O(3)–C(3)–C(2) 121,9(2), C(2)–C(3)–C(4) 117,0(2), C(3)–C(4)–C(5) 111,2(2), O(11)–C(11)–C(12) 123,7(2), O(11)–C(11)–C(16) 118,1(2), C(12)–C(11)–C(16) 118,2(2), C(11)–C(12)–C(13) 124,1(2), O(13)–C(13)–C(12) 123,5(2), O(13)–C(13)–C(14) 117,6(2), C(15)–C(14)–C(13) 115,0(2), C(21)–N(2)–C(24) 117,5(1), N(2)–C(21)–C(22) 111,1(2).

Carbonylsauerstoffatom eines Moleküls mit dem Wasserstoffatom einer CH_2 -Gruppe eines anderen Moleküls ausgebildet werden, miteinander verknüpft (Abb. 5).

Kristallstruktur des 1:2-Fluorwasserstoff-Addukts von $[\text{Pr}_2\text{NH}_2]^+ [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2]^-$

Verbindung 5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$).

Wie in Abb. 6 zu erkennen ist, liegen als Einheit zwei Dialkylammonium-Kationen und zwei Enolat-Anionen zusammen mit einem HF-Molekül vor. Im Molekülverbund sind zwei Wasserstoffbrücken zwischen dem Fluoratom des Fluorwasserstoffs und je einem Wasserstoffatom der Diisopropylammonium-Kationen ausgebildet. Das Enolat-Anion A ist über zwei Wasserstoffbrücken an beide Ammonium-Kationen koordiniert. B bildet nur eine Brücke zum Fluorwasserstoffmolekül aus. Bei B ist die Doppelbindung zwischen C(1) und C(2) lokalisiert. Das Sauerstoffatom O(3) ist über eine Doppelbindung am Kohlenstoffatom C(3) gebunden. Die negative Ladung befindet sich am Sauerstoffatom O(1). Im Anion A sind die Abstände C(11)–O(11) und C(13)–O(13) fast gleich, die negative Ladung ist delokalisiert.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Reinheit der dargestellten Verbindungen wurde spektroskopisch bestätigt. Massenspektren: Finnigan MAT 8200 und 950 Spektrometer. ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR Spektren: 5–20-prozentige Lösungen in CDCl_3 , TMS (intern), Bruker AVANCE 500 oder 300 Kernresonanzspektrometer.

Bis(1-cyclohexen-3-on-1-oxy)dialkylsilane 1–3

Bei Raumtemp. werden zu einem Gemisch aus 0,1 Mol Dimedon (1, 2) bzw. Cyclohexan-1,3-dion (3) und 0,2 Mol Triethylamin in 100 mL Diethylether 0,05 Mol Dimethyl- (1) bzw. Di-*tert*-butyldichlorsilan (2, 3) gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. und 1 h Rühren unter Rückfluss wird das Produkt durch eine Fritte vom entstandenen Triethylaminhydrochlorid getrennt und aus THF oder *n*-Hexan kristallisiert.

Bis(5,5-dimethyl-1-cyclohexen-3-on-1-oxy)dimethylsilan (1)

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$ (336,55). Ausb. 13,7 g (81 %). – Fp. 65 °C. – MS (EI): m/z (%) = 336 (10) $[\text{M}]^+$, 321 (54) $[\text{M}-\text{Me}]^+$. – NMR (CDCl_3/TMS): ^1H -NMR: δ = 0,41 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,03 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,16 (s, 4H, C_6H_2), 2,24 (s, 4H, C_4H_2), 5,44 (s, 2H, C_2H). – ^{13}C -NMR: δ = –2,14 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 28,19 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32,45 (C_5), 44,37 (C_6), 50,32 (C_4), 109,61 (C_2), 171,69 (C_1), 199,82 (C_3). – ^{29}Si -NMR: δ = –1,51 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

Bis(5,5-dimethyl-1-cyclohexen-3-on-1-oxy)di-*i*-butylsilan (2)

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}$ (420,73). Ausb. 17,0 g (81 %). – Fp. 68 °C. – MS (EI): m/z (%) = 420 (40) $[\text{M}]^+$, 405 (14) $[\text{M}-\text{Me}]^+$. – NMR (CDCl_3/TMS): ^1H -NMR: δ = 1,07 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1,08 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,19 (s, 4H, C_6H_2),

Tab. 2. Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für **2–5**.

Verbindung	2	3	4	5
Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ O ₄ Si	C ₂₀ H ₃₂ O ₄ Si	C ₁₄ H ₂₀ O ₄ Si	C ₂₄ H ₄₇ FN ₂ O ₄
Molare Masse [g/mol]	420,65	364,55	280,39	446,64
Temperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)	293(2)
Wellenlänge [pm]	71,073	71,073	71,073	71,073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [pm]	2059,7(4)	1417,5(3)	1001,28(16)	1797,5(5)
<i>b</i> [pm]	1121,9(2)	1629,8(3)	945,53(16)	869,45(11)
<i>c</i> [pm]	2292,5(4)	1765,8(4)	1482,5(3)	1521,41(8)
β [°]	108,3(4)	90	94,831(8)	115,630(16)
<i>V</i> [nm ³]	5028,2(16)	4,0793(14)	1,3986(4)	2,6730(9)
<i>Z</i>	8	8	4	4
<i>D</i> _{ber.} [Mg/m ³]	1,111	1,187	1,332	1,110
Abs.-koeffizient [mm ^{−1}]	0,118	0,135	0,175	0,079
<i>F</i> (000), e	1840	1584	600	984
Kristallgröße [mm ³]	0,30 × 0,30 × 0,10	0,30 × 0,30 × 0,20	0,50 × 0,30 × 0,20	0,30 × 0,30 × 0,30
Gem. θ -Bereich [°]	1,83–27,87	2,23–27,81	2,04–27,58	2,16–24,82
Indexgrenzen <i>hkl</i>	−25 ≤ <i>h</i> ≤ 26, −13 ≤ <i>k</i> ≤ 14, −30 ≤ <i>l</i> ≤ 29	−15 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, −23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, −21 ≤ <i>k</i> ≤ 12, −19 ≤ <i>l</i> ≤ 16	−21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, −9 ≤ <i>k</i> ≤ 10, −22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	67235	54091	16780	25985
Unabhängige Reflexe	11835	4808	3215	4586
<i>R</i> _{int}	0,079	0,034	0,065	0,043
Vollständig bis $\theta = 27,7^\circ$	0,98	0,99	0,99	0,99
Transm. (max/min)	0,97/0,99	0,97/0,96	0,97/0,92	0,98/0,98
Verfeinerte Parameter	543	232	174	316
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,005	1,015	1,091	1,056
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0,050/0,119	0,040/0,109	0,045/0,122	0,048/0,133
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (sämtl. Daten)	0,094/0,141	0,051/0,118	0,045/0,124	0,061/0,140
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ^{−3}]	0,35/−0,31	0,52/−0,26	0,55/−0,56	0,50/−0,50

2,31 (d, ⁴*J*_{HH} = 0,8 Hz, 4H, C₍₄₎H₂), 5,50 (t, ⁴*J*_{HH} = 0,8 Hz, 2H, C₍₂₎H). – ¹³C-NMR: δ = 21,39 (SiC(CH₃)₃), 27,38 (SiC(CH₃)₃), 28,32 (C(CH₃)₂), 32,45 (C₍₅₎), 44,54 (C₍₆₎H₂), 50,32 (C₍₄₎H₂), 110,86 (C₍₂₎H), 171,89 (C₍₁₎), 199,71 (C₍₃₎). – ²⁹Si-NMR: δ = −14,28 (SiC(CH₃)₃).

Bis(1-cyclohexen-3-on-1-oxy)di-*i*-butylsilan (**3**)

C₂₀H₃₂O₄Si (364,61). Ausb. 18,2 g (81 %). – Fp. 71 °C. – MS (EI): *m/z* (%) = 307 (100) [M]⁺. – NMR (CDCl₃/TMS): ¹H-NMR: δ = 1,01 (s, 18H, SiC(CH₃)₃), 1,95 (tt, ³*J*_{HH} = 6,3 Hz, ³*J*_{HH} = 6,1 Hz 4H, C₍₅₎H₂), 2,23 (t, ³*J*_{HH} = 6,1 Hz, 4H, C₍₆₎H₂), 2,39 (dt, ³*J*_{HH} = 6,3 Hz, ⁴*J*_{HH} = 0,8 Hz, 4H, C₍₄₎H₂), 5,45 (t, ⁴*J*_{HH} = 0,8 Hz, 2H, C₍₂₎H). – ¹³C-NMR: δ = 20,99 (C₍₅₎H₂), 21,42 (SiC(CH₃)₃), 27,27 (SiC(CH₃)₃), 30,48 (C₍₆₎H₂), 36,17 (C₍₄₎H₂), 112,28 (C₍₂₎H), 173,80 (C₍₁₎), 199,89 (C₍₃₎). – ²⁹Si-NMR: δ = −14,56 (SiC(CH₃)₂).

Diketon **4**

0,2 Mol Cyclohexan-1,3-dion und die äquimolare Menge an Triethylamin werden in 100 mL THF mit 0,1 Mol Dichlordimethylsilan versetzt. Die Reaktionslösung wird anschließend 3 h bei Raumtemp. gerührt und 1 h unter Rückfluss er-

hitzt. Das Produkt wird durch eine Fritte vom Triethylaminhydrochlorid getrennt und aus *n*-Hexan kristallisiert.

C₁₄H₂₀O₄Si (280,43). Ausb. 8,4 g (30 %). – Fp. 75 °C. – MS (EI): *m/z* (%) = 280 (14) [M]⁺. – NMR (CDCl₃/TMS): ¹H-NMR: δ = 0,23 (s, 3H, Si(CH₃)_A), 0,25 (s, 3H, Si(CH₃)_B), 1,79 (m, 2H, C₍₁₄₎H₂), 1,88 (t t, ³*J*_{HH} = 6,4 Hz, ³*J*_{HH} = 6,3 Hz, 2H, C₍₅₎H₂), 2,18 (s, 1H, C₍₁₅₎H_A), 2,21 (s, 1H, C₍₁₅₎H_B), 2,33 (t, ³*J*_{HH} = 6,3 Hz, 2H, C₍₆₎H₂), 2,42 (t, ³*J*_{HH} = 6,4 Hz, 2H, C₍₄₎H₂), 2,59 (t, ³*J*_{HH} = 13,4 Hz, 1H, C₍₁₃₎H_A), 2,60 (t, ³*J*_{HH} = 13,4 Hz, 1H, C₍₁₃₎H_B), 3,49 (C₍₁₁₎H_A), 3,52 (C₍₁₁₎H_B). – ¹³C-NMR: δ = −0,52 (Si(CH₃)_A), −0,45 (Si(CH₃)_B), 20,05 (C₍₅₎H₂), 20,49 (C₍₁₄₎H₂), 32,13 (CH₍₂₎), 35,17 (CH₍₂₎), 38,44 (CH₍₂₎), 39,76 (CH₍₂₎), 40,35 (CH₍₂₎), 79,62 (C₍₇₎), 119,87 (C₍₂₎), 170,52 (C₍₁₎), 197,66 (C₍₁₂₎), 210,81 (C₍₃₎). – ²⁹Si-NMR: δ = −1,02 (SiC(CH₃)₂).

Bis(di-*i*-propylammonium)-(1-cyclohexen-3-on-1-olat) – HF-Addukt (**5**)

0,05 Mol Diisopropylamin in 200 mL *n*-Hexan werden mit der äquimolaren Menge an *n*-Butyllithium (15 proz. in *n*-Hexan) metalliert. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Li-

thiumdiisopropylamid sowie 0,05 Mol Cyclohexan-1,3-dion werden jeweils auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und dann zügig zusammengegeben. Nachdem das Gemisch auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt wurde, werden 0,05 Mol *tert*-Butyltrifluorsilan zugetropft. Nach einstündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. In der Zentrifuge wird die Reaktionslösung vom entstandenen Feststoff getrennt. Aus der Lösung kristallisiert Verbindung **5**.

$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{FN}_2\text{O}_4$ (446,65). Ausb. 7,1 g (32 %). – Fp. $78\text{ }^{\circ}\text{C}$. – NMR (CDCl_3/TMS): H-NMR: $\delta = 1,29$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,5\text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,3\text{ Hz}$, 4H, $\text{C}_{(5)}\text{H}_2$), 2,34 (breit) (4H, $\text{C}_{(6)}\text{H}_2$), 2,73 (4H, $\text{C}_{(4)}\text{H}_2$), 3,27 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6,5\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,83 (2H, $\text{C}_{(2)}\text{H}$). – ^{13}C -NMR: $\delta = 19,14$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21,56 ($\text{C}_{(5)}$),

25,47 ($\text{C}_{(6)}$), 34,34 ($\text{C}_{(4)}$), 46,00 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 102,60 ($\text{C}_{(1)}$), 194,18 ($\text{C}_{(3)}$). – ^{19}F -NMR: $\delta = 34,17$.

Röntgenstrukturanalysen von **2**, **3**, **4** und **5**

Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens-Stoe-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71,069\text{ pm}$). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an F^2 verfeinert (SHELXL-97 [9]). Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. 2 zusammengefasst.

CCDC 650602 (**2**), 650603 (**3**), 650604 (**4**) und 650601 enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

-
- | | |
|---|--|
| <p>[1] A. J. Kresge, <i>Pure Appl. Chem.</i> 1991, 63, 213.
[2] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, <i>Organic Chemistry</i>, Oxford University Press, Oxford, 2001.
[3] S. Torkelson, C. Ainsworth, <i>Synthesis</i> 1976, 722.
[4] H. O. House, <i>Modern Synthetic Reactions</i>, W. A. Benjamin, Menlo Park, 1972.
[5] J. d'Angelo, <i>Tetrahedron</i> 1976, 32, 2979.
[6] R. D. Walkup, <i>Tetrahedron Lett.</i> 1987, 28, 511.</p> | <p>[7] T. Büschen, W. Dietz, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Y. Schwerdtfeger, <i>Z. Naturforsch.</i> 2007, 62b, 1358.
[8] E. Hengge, H.-D. Pletka, <i>Monatsh. Chem.</i> 1973, 104, 1071.
[9] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) 1997.</p> |
|---|--|