





# Reaktionen des Amino-di-*tert*-butylsilanols

- Umlagerungen, Strukturen und quantenchemische Berechnungen -

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von  
Susanne Kliem  
aus Homberg

Göttingen 2003

D 7

Referent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Korreferent: Prof. Dr. J. Magull

Tag der mündlichen Prüfung: 05. November 2003

## Vorwort und Danksagung

*„Der Mensch muss bei dem Glauben verharren,  
dass das Unbegreifliche begreiflich sei;  
er würde sonst nicht forschen.“ Goethe*

Von diesem Glauben angeregt, etwas zu erforschen und begreifbar zu machen, was noch nicht bekannt ist, begann ich im Juni 2001 mit meiner Promotion unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel im Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen.

Bestärkt durch Prof. Dr. U. Klingebiel und meine Erfahrungen, die ich während meiner Examensarbeit gemacht habe, entschied ich mich für ein Themengebiet aus der Siliciumchemie.

Mein Ziel ist die Aufklärung des Reaktionsverhaltens des Amino-di-*tert*-butylsilanols. Das Arbeiten an Zusammenhängen und Lösungen und das tiefere Durchdringen der Thematik bedeuteten einerseits, das eigene Wissen zu vermehren, andererseits aber auch, dass sich mit dem zunehmenden Wissen wieder neue Fragen und Herausforderungen ergeben. Hermann Hesse beschrieb das mit folgenden Worten:

*„Alles Wissen und die Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlusspunkt, sondern mit Fragezeichen.“ H. Hesse*

In diesem Sinn habe ich meine Forschung begonnen und abgeschlossen.

Bei allen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben, bedanke ich mich an dieser Stelle:

Herrn Prof. Dr. Klingebiel danke ich für die interessante und herausfordernde Themenstellung, die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und ganz besonders für die wertvollen inhaltlichen Diskussionen und seine immer gewährte Unterstützung.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit; insbesondere Nina, Florian, Thomas und Bernd danke ich für ihre Freundschaft und die schöne gemeinsame Zeit.

Danke sage ich auch den Angestellten des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft und für die Anfertigung der NMR- und Massenspektren sowie der Röntgenstrukturen.

Für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Doktorarbeit bedanke ich mich bei dem Fonds der Chemischen Industrie.

Besonderer Dank gilt meiner Familie. Ihr ist diese Arbeit gewidmet.

## Abkürzungsverzeichnis

BuH	Butan
BuLi	Butyllithium
C	Celsius
d	Dublett
$\delta$	chemische Verschiebung
$\Delta$	Wärmezufuhr
°	Grad
E. I.	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
Hal	Halogen
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kcal	Kilokalorie
$\lambda$	Wellenlänge
m	Multipllett
[M] <sup>+</sup>	Molekülion
mL	Milliliter
Me	Methyl, CH <sub>3</sub>
MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse-Ladung-Verhältnis
<i>n</i>	normal, unverzweigt
mbar	Millibar
NMR	Kernmagnetische Resonanz, nuclear magnetic resonance
Ph	Phenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
pm	Picometer
ppm	parts per million
q	Quartett
R	organischer Rest als Substituent
$\Sigma$	Summe

$\Sigma^\circ$	Winkelsumme
s	Singulett
sept	Septett
$\tau$	Halbwertszeit
Triflat, Tf	Salz der Trifluormethansulfonsäure, $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$
t	Triplett
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
u	unit
X, Y	Substituenten
$\ddagger$	nicht isoliertes Zwischenprodukt



# Inhaltsverzeichnis

Seite

## Vorwort und Danksagung

## Abkürzungsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Silicium-Sauerstoff-Chemie	1
1.1.1	Silanole	1
1.1.2	Bifunktionelle Silanole	2
1.1.3	Siloxane	3
1.2	Silicium-Stickstoff-Chemie	4
1.2.1	Aminosilane	4
1.2.2	Silazane	5
1.2.3	Iminosilane	7
1.3	Erstes stabiles Aminosilanol	8
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>13</b>
3.1	Kristallstruktur des Amino-di- <i>tert</i> -butylsilanols	13
3.2	Reaktionen des Lithium-amino-di- <i>tert</i> -butylsilanolates mit Tetrafluorsilan	14
3.2.1	Kristallstruktur eines (O-Si-N-Si-O) <sub>2</sub> Si-Spirocyclus´	15
3.2.2	Fluorierung durch Lithium-hexa- und -pentafluorosilicate	16
3.3	Erstsubstitution des Amino-di- <i>tert</i> -butylsilanols: Synthese von Aminosiloxanen	20
3.3.1	Kristallstruktur des 1-Amino-di- <i>tert</i> -butyl-3,3-difluor-3-(tris(trimethylsilyl))methyl-1,3-disiloxans	22
3.4	Zweitsubstitution des Amino-di- <i>tert</i> -butylsilanols: Synthese von 1-Silylamino-1,3-disiloxanen	23
3.4.1	Zweitsubstitution des Amino-di- <i>tert</i> -butylsilanols unter Auftreten von Silylgruppenwanderungen	23

	Seite	
3.4.2	Zweitsubstitution des Amino-di- <i>tert</i> -butylsilanols unter kinetischer Verhinderung von Silylgruppenwanderungen	31
3.4.2.1	Kristallstruktur des 1-(Di- <i>tert</i> -butylfluorsilyl)amino-1,1,3,3-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,3-disiloxans	32
3.4.2.2	Kristallstruktur des Bis(di- <i>iso</i> -propyl)amino-difluorsilans	33
3.4.2.3	Darstellung sterisch anspruchsvoller, funktioneller Silane	34
3.4.3	Zweitsubstitution des Amino-di- <i>tert</i> -butylsilanols unter thermodynamischer Verhinderung von Silylgruppenwanderungen	35
3.4.3.1	Kristallstruktur des 1-Bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilylamino-1,1-di- <i>tert</i> -butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans	41
3.4.3.2	Kristallstruktur des 1-(Difluor(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)silyl)amino-1,1-di- <i>tert</i> -butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans	42
3.4.4	Bildung des 2-( <i>tert</i> -Butyltrimethylsilyl)amino-2-(1-( <i>tert</i> -butyltrimethylsilyl)amino-3,3-di- <i>tert</i> -butyl-1,3-difluor-disiloxan)amino-4,4-di- <i>tert</i> -butyl-1-oxa-3-aza-2,4-disilacyclobutans	43
3.5	Drittsubstitution des Amino-di- <i>tert</i> -butylsilanols: Synthese von 1-Bis(silyl)amino-1,3-disiloxanen	44
3.5.1	Kristallstruktur des 1-Bis(difluorphenylsilyl)amino-1,1-di- <i>tert</i> -butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans	47
3.5.2	Vergleich quantenchemischer Berechnungen zur Stabilität von Lithium-1-Silylamido-1,3-disiloxanen und deren isomeren Lithium-disilylamino-silanolaten	48
3.5.3	Kristallstruktur des Lithium-1-difluor(bis(trimethylsilyl)amino)silylamido-1,1-di- <i>tert</i> -butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans	51
3.5.4	Lösungsmittelabhängige Kristallstrukturen des Lithium-1-(difluor(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylphenyl)silylamido-1,1-di- <i>tert</i> -butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans	53
3.5.4.1	Kristallisation aus <i>n</i> -Hexan	54
3.5.4.2	Kristallisation aus THF	56
3.6	Bildung von Cyclodisilazanen aus Lithium-1-fluorsilylamido-1,3-disiloxanen	59

		Seite
3.6.1	Kristallstruktur des 1,3-Bis(1,1-di- <i>tert</i> -butyl-3-fluor-3,3-bis(di- <i>iso</i> -propyl)amino)-1,3-disiloxan-2,2,4,4-tetramethyl-2,4-cyclodisilazans	59
3.7	Darstellung achtgliedriger (SiOSiN) <sub>2</sub> -Ringe	60
3.7.1	Kristallstruktur des 2,2,6,6-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,8-difluor-4,8-dimethyl-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctans	62
3.8	Reaktionen des Amino-di- <i>tert</i> -butylsilanols mit Borverbindungen	63
3.8.1	Kristallstruktur des 4,4,8,8-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,6-difluor-1,5-dioxa-3,6-diaza-4,8-disila-2,6-diboracyclooctans	65
3.9	Reaktionen funktioneller Silanole mit Übergangsmetallverbindungen	66
3.9.1	Reaktionen funktioneller Silanole mit Tetrachlortitan bzw. Tetra- <i>n</i> -butoxititan	67
3.9.2	Kristallstruktur des Tetrakis(amino-di- <i>tert</i> -butyl)siloxititans	70
3.9.3	Kristallstruktur des [( $\mu^2$ -Hydrido)bis(diethylether)] [(di- <i>tert</i> -butylchlorosiloxi)-octa( <i>tri</i> - $\mu^2$ - <i>chloro</i> )chlorodititan(IV)at]s	72
3.9.4	Reaktion des Di- <i>tert</i> -butylchlorsilanols mit Tetrachlorzirkon	74
3.10	Synthese eines dreifach unterschiedlich substituierten acyclischen Trisiloxans und des ersten dreifach unterschiedlich substituierten cyclischen Trisiloxans	76
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>78</b>
<b>5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>96</b>
<b>6</b>	<b>Präparativer Teil</b>	<b>98</b>
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	98
6.2	Darstellungsmethoden für die Verbindungen 1 – 58	98
6.3	Behandlung und Entsorgung der Abfälle	109

		Seite
<b>7</b>	<b>Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen</b>	110
7.1	Verwendete Messgeräte und Methoden	110
7.2	Charakteristische Daten verwendeter, literaturbekannter Verbindungen	111
7.3	Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen	122
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	197

### **Publikationen**

### **Vorträge und Poster**

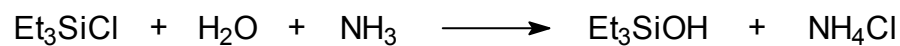
### **Lebenslauf**

## 1 Einleitung

### 1.1 Silicium-Sauerstoff-Chemie

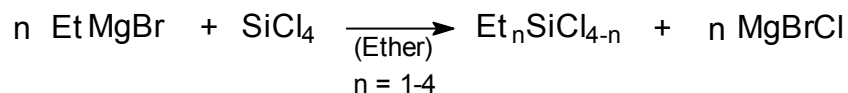
#### 1.1.1 Silanole

Silanole sind die Analoga zu den Alkoholen der Organischen Chemie. Heute sind einfache Silanole vom Typ  $R_3SiOH$ , Silandiole ( $R_2Si(OH)_2$ ) und auch Silantriole ( $RSi(OH)_3$ ) bekannt<sup>[1,2]</sup>. Die erste Verbindung, die eine SiOH-Funktion aufwies, stellte Ladenburg 1871 durch Hydrolyse von  $Et_3SiCl$  dar<sup>[3,4]</sup>.



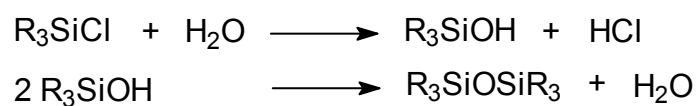
#### Gleichung 1

Anfang des 20. Jahrhunderts benutzte der deutsche Chemiker Kipping Grignard-Reagenzien, um eine Vielzahl von verschiedenen Organo-Halogensilanen herzustellen wie z. B.:



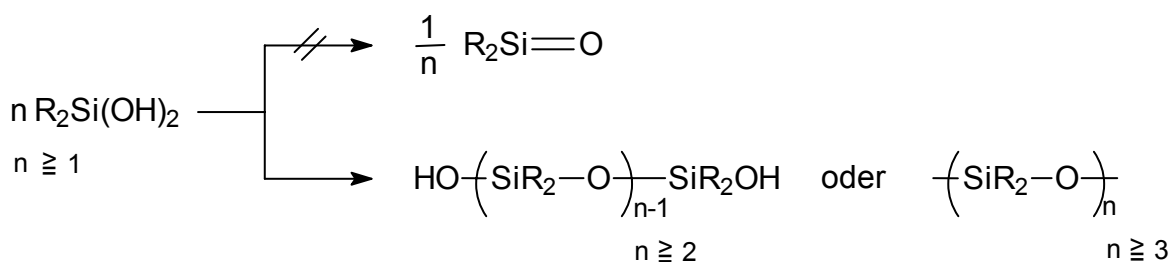
#### Gleichung 2

Kipping erkannte, dass die entstandenen Chlorsilane mit Wasser unter Hydrogenchloridabspaltung zu „Silicolen“ reagieren, die er in Anlehnung an die Kohlenstoffchemie so benannte. Wenn die Organylgruppen zahlreich und groß genug waren, konnten die SiOH-Verbindungen isoliert werden; ansonsten kondensierten die „Silicole“ zu „Silico-Ethern“:



#### Gleichung 3

Im Jahr 1912 isolierte Kipping das erste Silandiol, das Diphenylsilandiol<sup>[5]</sup>. Dialkylsilandiole wurden erst 1952 hergestellt<sup>[6,7,8]</sup>. Da Silicium im Gegensatz zum Kohlenstoff eine sehr geringe Neigung zeigt, Doppelbindungen zu bilden, wurden keine monomeren „Silicone“ von Kipping gefunden, sondern nur ketten- oder ringförmige polymere Kondensationsprodukte<sup>[9]</sup>. Obwohl diese Produkte keine Gemeinsamkeiten mit den Ketonen der Kohlenstoffchemie haben, nannte Kipping die neue Verbindungsklasse „Silicone“ – diese Bezeichnung hat sich bis heute für polymere Si-O-Verbindungen gehalten. Diskrete Silicium-Sauerstoffverbindungen mit mindestens einer Si-O-Si-Einheit im Grundgerüst werden als Siloxane bezeichnet.



**Schema 1**

Verbindungen mit einer Si-O-Doppelbindung (Silanone) konnten bisher nur in einer Argon-Matrix isoliert werden<sup>[10]</sup>.

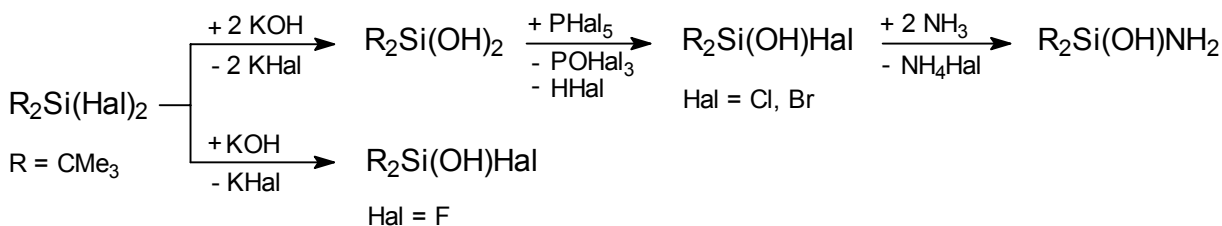
Will man Kondensationsreaktionen bei Silanolen ohne kinetische Stabilisierung verhindern, ist das Arbeiten mit exakt neutralen, gut verdünnten Lösungen bei möglichst niedriger Temperatur notwendig<sup>[1]</sup>.

### 1.1.2 Bifunktionelle Silanole

Bifunktionelle Silanole sind für die gezielte Siloxan- und Siliconsynthese, also die Synthese von Si-O-Si-Systemen, von großer Bedeutung. Die klassische Siloxansynthese beruht auf der wässrigen Hydrolyse von Chlorsilanen. Dabei laufen unkontrollierbare Kondensationsreaktionen ab, die diese Darstellungsmethode für die gezielte Synthese von Si-O-Verbindungen unbrauchbar machen. Ausgehend von bifunktionellen Silanolen kann die Siloxansynthese jedoch schrittweise durchgeführt werden.

Im Gegensatz zur Organischen Chemie können Diole, Halogensilanole und auch Aminosilanole durch voluminöse organische Reste kinetisch stabilisiert werden. Ein

Austausch der funktionellen Gruppen ist problemlos möglich (vgl. Schema 2), wodurch eine große Anzahl von bifunktionellen Silanolen zugänglich wird.

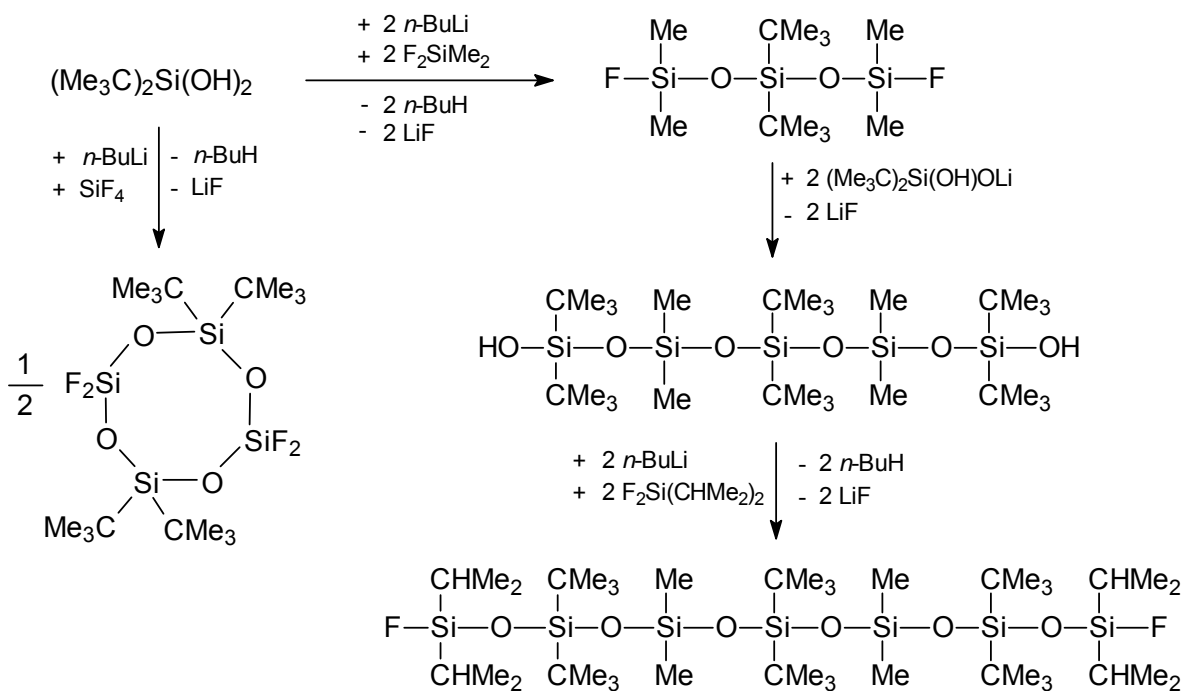


Schema 2

### 1.1.3 Siloxane

Eine zentrale Bedeutung bei der Synthese von cyclischen und acyclischen Siloxanen haben die Alkalimetallderivate der Silanole. Die Metallierung der Hydroxifunktion steigert die Reaktivität der Silanole beträchtlich <sup>[6,11]</sup>. Die Reaktion der Alkaliderivate funktioneller Silanole oder Siloxanole mit halogenhaltigen Siliciumverbindungen unter Alkalihalogenidabspaltung ermöglicht den schrittweisen Aufbau cyclischer und acyclischer Si-O-Systeme nahezu beliebiger Größe und Substitution <sup>[12,13,14]</sup>. Auch die Insertion von Heteroatomen stellt dabei kein Problem dar.

Zwei Reaktionswege aus meiner Examensarbeit <sup>[15]</sup> sind als Beispiele in Schema 3 aufgeführt <sup>[16]</sup>.



Schema 3

Der Aufbau von Siloxanen ist durch den gezielten Einsatz der Edukte gut steuerbar. Beispielsweise hängt die Ringgröße cyclischer Siloxane von dem sterischen Anspruch der organischen Substituenten ab. Die Verwendung von großen Alkyl- oder Arylresten begünstigt die Bildung von kleinen Ringen, während kleine Substituenten die Ausbildung großer Ringe, wie Cyclotetrasiloxanen zulassen <sup>[16]</sup>.

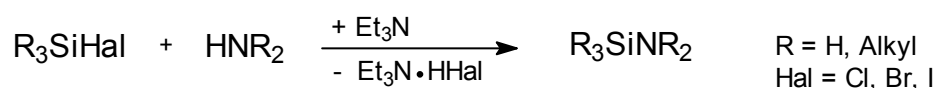
Cyclodisiloxane konnten auf diesem Reaktionsweg allerdings nicht synthetisiert werden. Die bisher einzigen (SiO)<sub>2</sub>-Ringsysteme stellten West et al. dar. Dabei wurde elementarer Sauerstoff an Disilene addiert, gefolgt von einer Umlagerung <sup>[17,18,19]</sup>.

## 1.2 Silicium-Stickstoff-Chemie

Si-N-Verbindungen sind auch heute noch ein intensiv untersuchtes Forschungsgebiet. Das liegt hauptsächlich daran, dass Trissilylamine im Gegensatz zu Trialkylaminen meist vollkommen planar und nicht pyramidal in ihrer Struktur sind. Die Silylamine sind zudem viel schwächere Lewis-Basen als ihre Kohlenstoff-Analoga, was auf die Polarität der Bindungen zwischen dem Stickstoffatom und den Siliciumatomen zurückgeführt wird. Dadurch erweitert sich der Si-N-Si-Winkel auf 120° und die Donoreigenschaft des freien Elektronenpaars ist vermindert <sup>[20,21,22]</sup>.

### 1.2.1 Aminosilane

Die Reaktion zwischen Halogensilanen und Ammoniak bzw. primären oder sekundären Aminen ist die am weitesten verbreitete Darstellungsmethode für Si-N-Verbindungen <sup>[23]</sup>.



#### Gleichung 4

Dabei kommt es zur Abspaltung von Halogenwasserstoff. Häufig werden bei der Reaktion zusätzlich Basen, wie z. B. Triethylamin, als Halogenwasserstoff-Akzeptoren zugegeben (vgl. Gleichung 4).

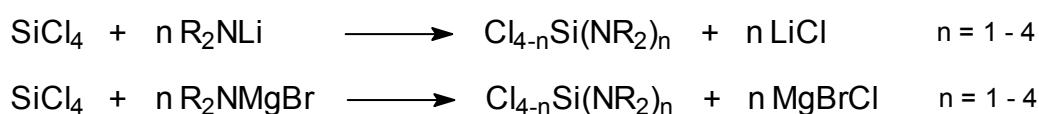
Meistens kommen bei dieser Art von Reaktionen Chlorsilane zum Einsatz, da sie am leichtesten zugänglich sind; die entsprechenden Brom- und Iodderivate sind



allerdings reaktiver und können daher zu höheren Ausbeuten führen. Reaktionen von Fluorsilanen mit Aminen tendieren wegen der Stabilität der Si-F-Bindung nicht zur HF-Abspaltung, sondern zur Bildung stabiler Addukte, wie z. B. der ersten dargestellten Si-N-Verbindung  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{NH}_3$  <sup>[23,24,25,26]</sup>.

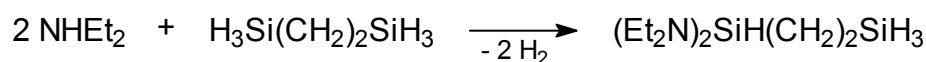
Die in Gleichung 4 gezeigte Art der Aminosilandarstellung hat den Nachteil, dass sie stark durch sterische Effekte kontrolliert ist. Große Gruppen am Silicium oder Amin können eine Substitution be- oder sogar verhindern.

Um dieses Problem zu umgehen, ist es sinnvoll, Alkalimetall- oder Magnesiumderivate für die Substitutionsreaktionen zu verwenden <sup>[20,22,25]</sup> z. B.:



**Schema 4**

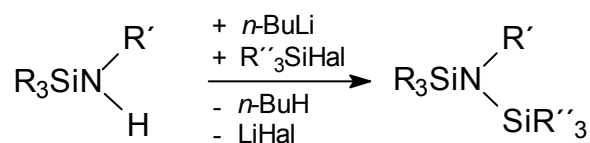
Auch über die Abspaltung elementaren Wasserstoffs ist die Bildung einer Si-N-Bindung möglich <sup>[26,27]</sup> z. B.:



**Gleichung 5**

### 1.2.2 Silazane

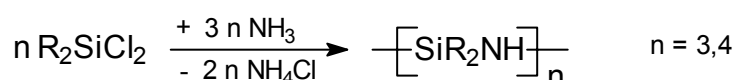
Silazane sind Verbindungen mit mindestens einer Si-N-Si-Sequenz im Grundgerüst. Sie entstehen sowohl durch die Umsetzung lithierter Aminosilane mit Halogensilanen als auch durch die Reaktion von  $\text{NH}_3$  oder primären Aminen bzw. deren Alkalisalzen mit Halogensilanen.



**Gleichung 6**

Sind an den Siliciumatomen statt organischer Reste Aminogruppen oder Halogene gebunden, ist eine Verlängerung der Silazankette oder ein Ringschluss möglich (vgl. Schema 5).

Die ersten Cyclosilazane wurden bereits im Jahr 1948 in den Arbeitsgruppen von Brewer und Haber isoliert<sup>[28]</sup>. Dabei wurden Dialkyldichlorsilane mit flüssigem Ammoniak bei -78 °C im Verhältnis 1:3 umgesetzt.



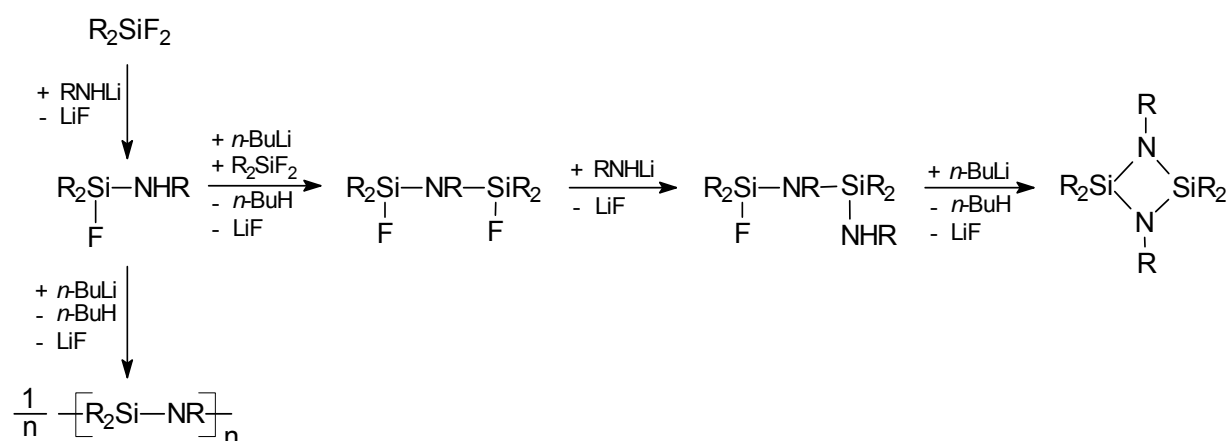
### Gleichung 7

Über diese Methode sind allerdings nur Cyclotri- und Cyclotetrasilazane zugänglich. Die ersten viergliedrigen Cyclodisilazane konnten Fink et al. 1961 durch die Thermolyse acyclischer Silazane darstellen<sup>[29,30,31]</sup>.

Die Kondensation von Aminosilanen unter Ammoniakabspaltung ist ein weiterer Syntheseweg für vier- und sechsgliedrige Si-N-Ringe<sup>[32,33]</sup>.

Erst seit den 80er Jahren wurde das stabile Diaminodi-*tert*-butylsilan<sup>[8]</sup> als Edukt zur Synthese von zahlreichen (Cyclo-) Silazanen genutzt<sup>[34,35,36,37,38]</sup>.

Für eine sehr gezielte (Cyclo-) Silazandarstellung eignen sich Aminofluorsilane als Edukte<sup>[39,40,41,42,43,44,45]</sup>. So lassen sich Cyclodisilazane beispielsweise durch (2+2)-Cycloaddition von lithiierten Aminofluorsilanen oder durch thermische intramolekulare Lithiumfluoridabspaltung der Lithiumderivate von 1-Amido-3-fluor-1,3-disilazanen gewinnen (vgl. Schema 5).



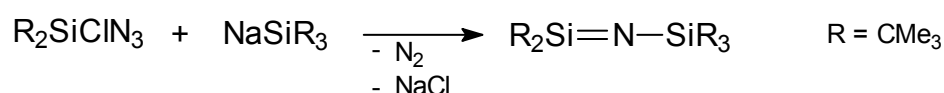
Schema 5

### 1.2.3 Iminosilane

Iminosilane sind Verbindungen mit einer Si-N-Doppelbindung. Die Existenz von niederkoordinierten Verbindungen der Hauptgruppenelemente ab der zweiten Langperiode galt lange Zeit als unmöglich<sup>[46,47,48]</sup>. Die Zunahme der  $\sigma$ -Bindungsabstände mit steigender Hauptquantenzahl und der gleichzeitig zunehmend diffusere Charakter der p-Orbitale, führen zu einer Abnahme der Stabilität der  $p\pi$ - $p\pi$ -Bindungen, die für eine Doppelbindung notwendig sind.

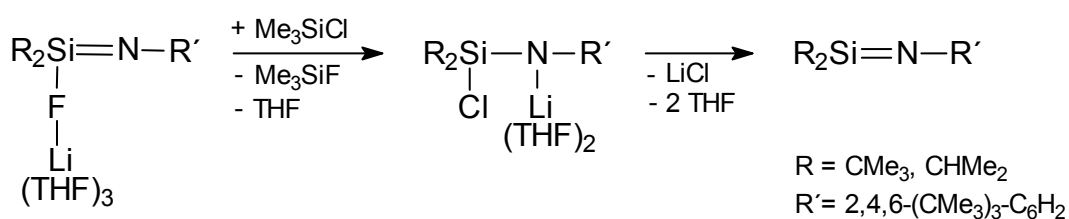
1986 gelang erstmals die Synthese freier Iminosilane. Unabhängig voneinander wurden zwei verschiedene Darstellungsmethoden von den Arbeitskreisen Wiberg und Klingebiel veröffentlicht.

Wiberg et al. konnten durch  $N_2/NaCl$ -Abspaltung folgendes Iminosilan isolieren<sup>[49,50]</sup>:



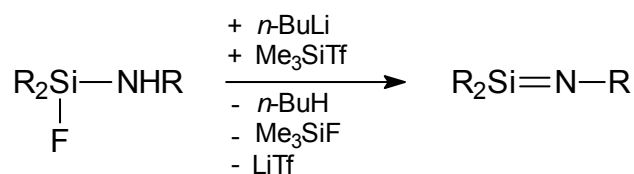
#### Gleichung 8

Die im Arbeitskreis Klingebiel entwickelte Synthesemethode basiert auf einem Fluor-Chlor-Austausch an lithiierten Fluorsilylaminen mit anschließender LiCl-Eliminierung<sup>[51,52]</sup>.



#### Gleichung 9

Eine weitere Methode zur Darstellung von Iminosilanen veröffentlichte Klingebiel et al. 2003<sup>[53]</sup>. Dabei werden in THF lithiierte Fluorsilylamine mit Trimethylsilyltriflat unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan und Lithiumtriflat umgesetzt:

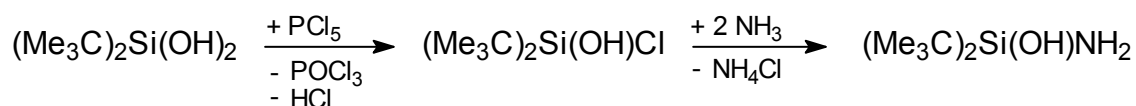


Gleichung 10

### 1.3 Erstes stabile Aminosilanol

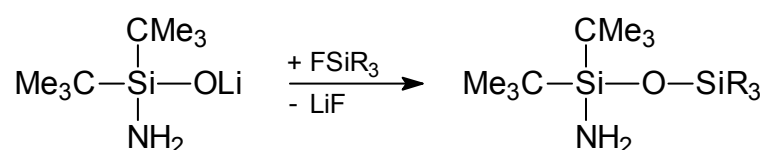
Im Gegensatz zur analogen Kohlenstoffchemie können große organische Substituenten Verbindungen mit mehr als einer H-aciden OH-, NH<sub>2</sub>- oder PH<sub>2</sub>-Gruppe kinetisch stabilisieren<sup>[1,2,8,36,54]</sup> (vgl. Kapitel 1.1.1). So konnte schon 1954 ein geminales Diamin dargestellt werden, das kein Kondensationsverhalten zeigte und unzersetzt destillierbar war<sup>[8]</sup>. Silantriole und -triamine folgten gut 30 Jahre später<sup>[1,2,8,55]</sup>.

Das erste stabile Aminosilanol, das Amino-di-*tert*-butylsilanol, konnte 1984 im Arbeitskreis Klingebiel isoliert werden<sup>[56]</sup>. Die Darstellung gelingt über die Reaktion von Di-*tert*-butylsilandiol mit einem Chlorierungsmittel wie z. B. PCl<sub>5</sub>. Das entstehende, ebenfalls stabile, Chlorsilanol wird anschließend mit Ammoniak zu dem Aminosilanol umgesetzt.



Gleichung 11

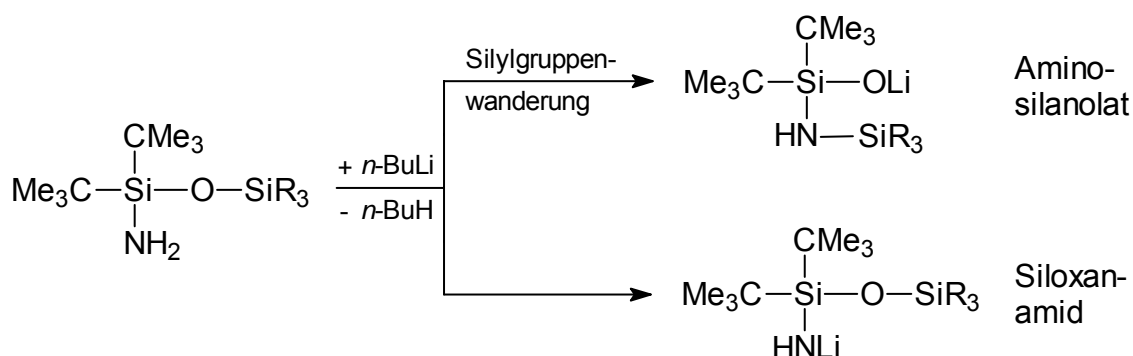
Das Lithiumsalz des Aminosilanols kristallisiert als Tetramer und bildet ein Li-O-Kuban<sup>[12]</sup>. Dies erklärt, warum die Reaktion des Aminosilanolates mit Halogensilanen immer dazu führt, dass die neu eingeführte Silylgruppe am Sauerstoffatom gebunden ist und entsprechend immer 1-Amino-1,3-disiloxane entstehen:



Gleichung 12

Die erneute Lithiierung der Aminosiloxane führt normalerweise wieder zur Koordination des Lithiumions an den basischen Sauerstoff. Das bedeutet, dass bei der Lithierungsreaktion der Silylsubstituent am Sauerstoffatom von der härteren Lewis-Säure Lithium verdrängt wird. Eine 1,3-Silylgruppenwanderung vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom ist die Folge, und ein Aminosilanolat (vgl. Schema 6) entsteht <sup>[57]</sup>.

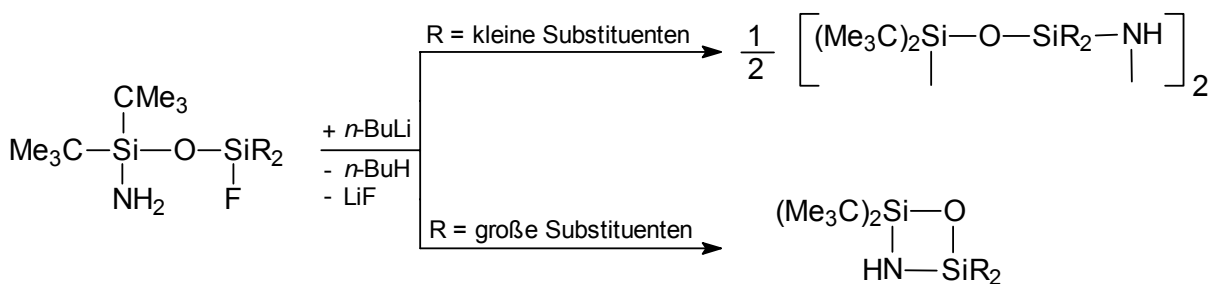
Die Umlagerung kann aber z. B. durch große Substituenten verhindert werden; in dem Fall wird ein Siloxanamid (vgl. Schema 6) gebildet.



Schema 6

Ist die Silylgruppe noch halogenfunktionell, sind Ringschlussreaktionen unter LiF-Abspaltung möglich. Durch große Substituenten an der Silylgruppe wird die Bildung kleiner Ringe forciert und es entstehen durch intramolekulare Salzeliminierung viergliedrige (Si-O-Si-N)-Ringe <sup>[58,59]</sup>.

Kleine Substituenten lassen die Bildung großer Ringsysteme zu. Unter LiF-Abspaltung werden achtegliedrige (Si-O-Si-N)<sub>2</sub>-Ringe gebildet <sup>[13,60,61,62]</sup>.



Schema 7

Statt einer Ringschlussreaktion ist auch eine erneute Substitution mit einer weiteren Halogensilylgruppe unter Lithiumhalogenidabspaltung möglich. Dabei entstehen Silylamino-1,3-disiloxane.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bisher die Erstsitution und verschiedene Ringschlussreaktionen des Aminosilanols gut untersucht wurden. Die Silylgruppenwanderung, Zweit- und Drittsubstitution sind hingegen unzureichend bzw. noch gar nicht erforscht.

## 2 Zielsetzung

Das Amino-di-*tert*-butylsilanol hat zwei funktionelle, H-acide Gruppen: eine OH- und eine NH<sub>2</sub>-Gruppe. Nach Lithierung und Substitutionsreaktion mit einem Halogensilan ist die Silylgruppe grundsätzlich am Sauerstoffatom gebunden. Bei der Zweitsubstitution gibt es hingegen Unregelmäßigkeiten. Da die Silylgruppe eine der beweglichsten bekannten Gruppen in der Chemie ist, sind zuweilen Silylgruppenwanderungen zu beobachten. Daraus ergibt sich, dass Reaktionsabläufe und Produkte schwer vorhersagbar sind.

Das Hauptziel dieser Doktorarbeit ist, gesicherte Informationen darüber zu erhalten, wann und warum bei der Zweitsubstitution am Aminosilanol Silylgruppenwanderungen auftreten.

Wenn es gelingt, in den bisherigen „Unregelmäßigkeiten“ Gesetzmäßigkeiten zu erkennen, wird ein gezieltes Einsetzen von Edukten möglich und eine bessere Kontrolle über die Reaktion und deren Produkte erreicht.

Um Erfahrungen zu sammeln, wie sich unterschiedliche sterische (kinetische) und elektronische (thermodynamische) Eigenschaften der Substituenten auf die Reaktion auswirken, werden verschiedene Silylgruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften als Substituenten eingesetzt und deren Effekte ausgewertet.

Dabei ist es von Vorteil, möglichst viele Ergebnisse durch Röntgenstrukturanalysen zu belegen.

Die Drittsubstitution ist am Aminosilanol noch nicht untersucht. Es stellt sich die Frage, ob auch bei der Drittsubstitution Silylgruppenwanderungen auftreten. Um gesicherte Aussagen über ein Reaktionsverhalten bei der Drittsubstitution machen zu können, sind Versuche unter verschiedenen Bedingungen mit diversen Substituenten geplant.

Eine Schlüsselrolle kommt dabei den Strukturen der Lithiumsalze zu. Durch Strukturanalysen solcher Salze werden fundierte Aussagen über ein weiteres Reaktionsverhalten möglich.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Darstellung neuer, funktioneller cyclischer und acyclischer (Si-O-Si-N)-Verbindungen und die Einführung von Heteroelementen aus dem Haupt- und Nebengruppenbereich. Exemplarisch werden Reaktionen mit Bor-, Titan- und Zirkonverbindungen durchgeführt und diskutiert. Es

gilt herauszufinden, ob die Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{ZrCl}_4$  mit dem Aminosilanol über die Alkaliderivate des Aminosilanols oder über die HCl-Abspaltung mit Hilfe von Basen wie Triethylamin oder Pyridin bessere Ergebnisse liefert.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, ob es auf einem der Reaktionswege zur Ausbildung von Koordinations- oder Komplexverbindungen kommt. Hierbei ist es notwendig Ergebnisse kristallographisch zu belegen, da NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie alleine keine gesicherten Aussagen über die Strukturen der Moleküle geben können.



### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Kristallstruktur des Amino-di-*tert*-butylsilanols

Über die Zwischenstufe des stabilen Di-*tert*-butylchlorasilanols, das in der Reaktion von Di-*tert*-butylsilandiol mit  $\text{PCl}_5$  entsteht, ist das bekannte Amino-di-*tert*-butylsilanol durch Ammonolyse darstellbar (vgl. Kapitel 1.3) <sup>[56]</sup>.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte kristallographische Untersuchung hat ergeben, dass das Aminosilanol über N---HO-Wasserstoffbrückenbindungen ein Dimer bildet. Diese einzelnen Dimere werden über zusätzliche O---HN-Wasserstoffbrückenbindungen zu einer leiterartigen Struktur verbunden <sup>[16,59]</sup>.

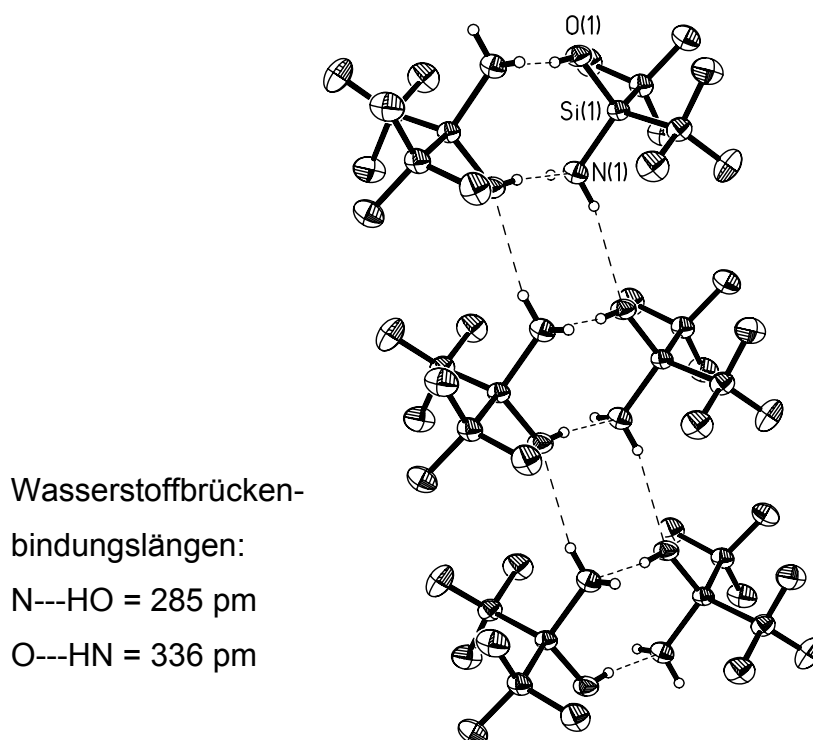


Abbildung 1: Kristallstruktur des Amino-di-*tert*-butylsilanols

Kristallsystem : triklin  
Raumgruppe : P-1  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 2

Si(1)-O(1)	163,6(3) pm	N(1)---HO(1A)	285 pm
Si(1)-N(1)	174,6(4) pm	O(1)---HN(1A)	336 pm
O(1)-Si(1)-N(1)	109,2(2)°		

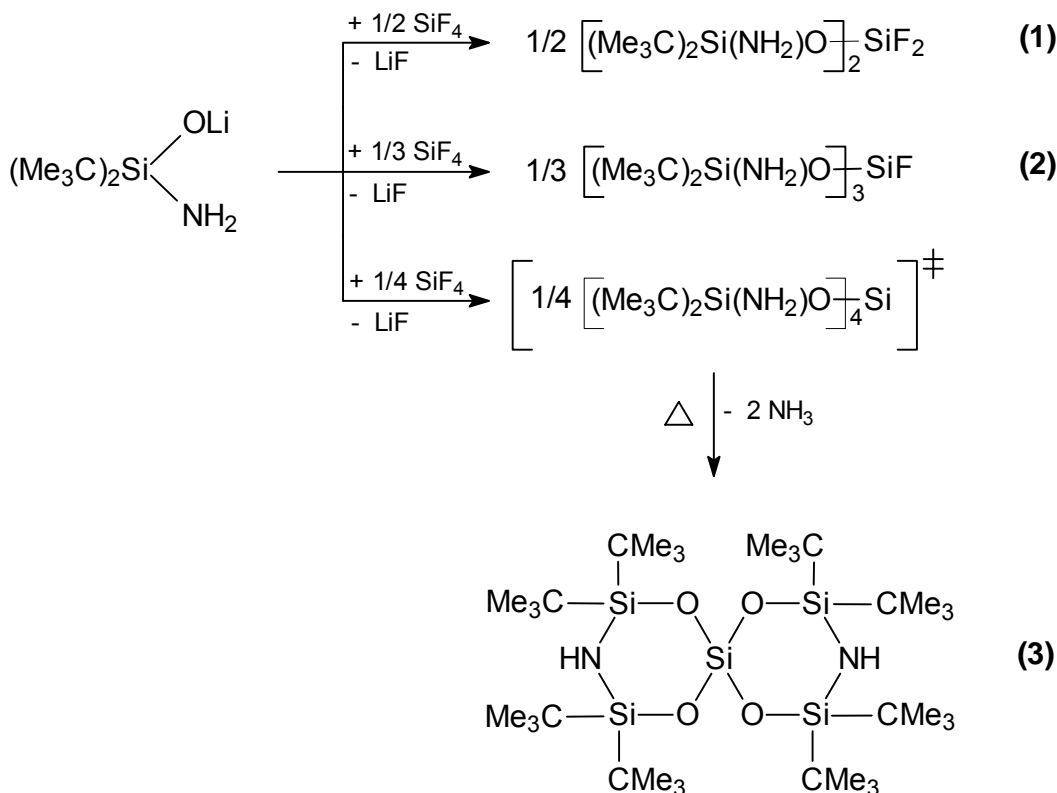
Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle des Amino-di-*tert*-butylsilanols

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen der OH- und der NH<sub>2</sub>-Gruppe werden nicht gefunden.

Die Struktur ist ein gutes Beispiel dafür, dass das weniger elektronegative Element, in diesem Fall der Stickstoff, sein freies Elektronenpaar eher für eine Wasserstoffbrückenbindung zur Verfügung stellt als das elektronegativere Element. Es werden kurze, stabile Bindungen von 285 pm vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs zum Wasserstoffatom der Hydroxigruppe und recht lange, instabilere Bindungen von 336 pm vom freien Elektronenpaar des Sauerstoffs zu einen der Wasserstoffatome der Aminogruppe gefunden.

### 3.2 Reaktionen des Lithium-amino-di-*tert*-butylsilanolats mit Tetrafluorsilan

Tetrafluorsilan kann durch Lithiumfluoridabspaltung schrittweise ein-, zwei-, drei- oder sogar vierfach mit dem metallierten Aminosilanol substituiert werden. Das Produkt aus der Reaktion im Verhältnis 1:1 reagiert sofort unter Bildung von Verbindung **1** weiter.



Schema 8

Bei der thermischen Aufarbeitung des Produkts der Reaktion im Verhältnis 4:1 (vgl. Schema 8) kondensieren jeweils zwei der endständigen  $\text{NH}_2$ -Gruppen unter Ammoniakabspaltung. Durch diese Ammoniakkondensation entsteht der  $(\text{O-Si-N-Si-O})_2\text{Si}$ -Spirocyclus (3).

### 3.2.1 Kristallstruktur eines $(\text{O-Si-N-Si-O})_2\text{Si}$ -Spirocyclus

Der Spirocyclus (3) konnte durch Umkristallisation in *n*-Hexan gereinigt und anschließend kristallographisch untersucht werden.

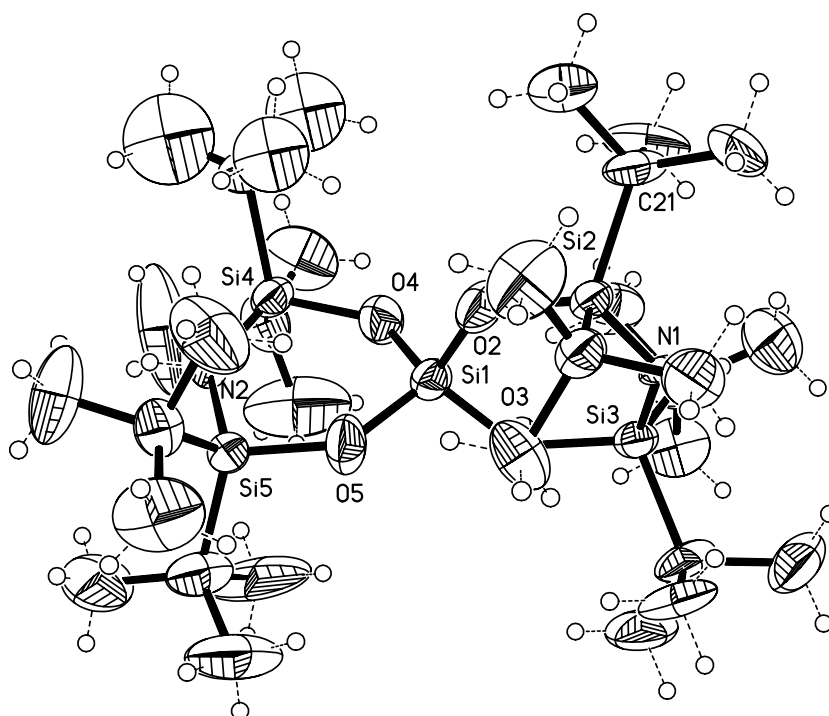


Abbildung 2: Kristallstruktur der Verbindung 3

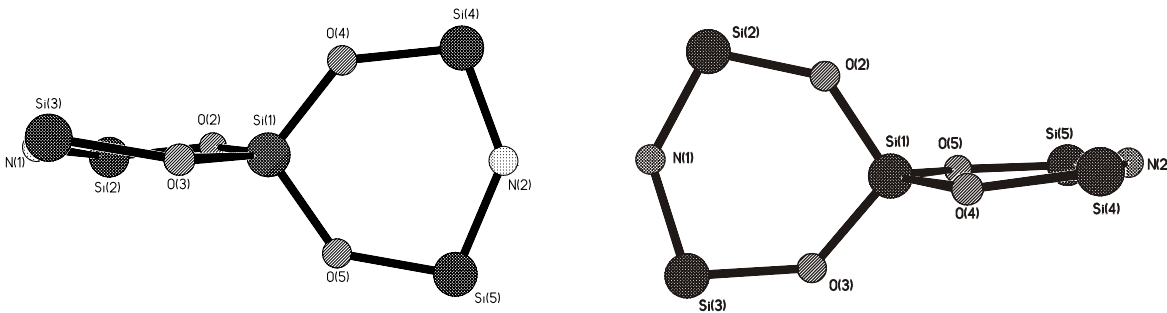
Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe :  $P(2)1/c$   
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 4

Si(1)-O(4)	163,6(7) pm
Si(1)-O(2)	162,3(6) pm
Si(1)-O(5)	164,7(1) pm
Si(1)-O(3)	166,9(1) pm
N(1)-Si(3)	166,2(6) pm
Si(2)-O(2)	165,7(8) pm
N(2)-Si(4)	164,8(1) pm
Si(3)-O(3)	169,6(1) pm

O(2)-Si(1)-O(3)	106,5(5)°
O(4)-Si(1)-O(3)	112,0(5)°
Si(3)-N(1)-Si(2)	134,3(6)°
Si(4)-N(2)-Si(5)	135,8(6)°
Si(1)-O(2)-Si(2)	134,2(5)°
Si(1)-O(3)-Si(3)	132,1(5)°
O(5)-Si(5)-N(2)	103,4(6)°
Si(1)-O(5)-Si(5)	135,0(5)°

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung 3

Der Spirocyclus ist unsymmetrisch in seinem Aufbau. Der Si(1)-O(2)-Si(2)-N(1)-Si(3)-O(3)-Ring liegt in Twist-Konformation vor, dabei beträgt die mittlere Abweichung der einzelnen Atome aus der Ebene 7,3 pm. Der Si(1)-O(4)-Si(4)-N(2)-Si(5)-O(5)-Ring kristallisiert in Boot- bzw. Wannenkongformation, wobei die mittlere Abweichung der Atome aus der Ebene nur 4,8 pm ausmacht. Das Si(1)-Atom steht mit 11,8 pm am weitesten aus dieser Ebene heraus.



**Abbildung 3: Ausschnitte der Kristallstruktur der Verbindung 3**

Die beiden Ringe sind um  $87,6^\circ$  gegeneinander verdreht; die O-Si(1)-O-Winkel betragen zwischen  $106,5^\circ$  und  $112,0^\circ$  und entsprechen somit im Mittel dem zu erwartenden Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$ .

Bemerkenswert bei der Struktur ist, dass die Si-N-Bindungen zum Teil kürzer sind als die Si-O-Bindungen. So betragen die Si-N-Bindungslängen zwischen 164,8 pm und 166,2 pm, während die Si-O-Bindungen bis zu 169,6 pm lang sind.

Die Winkel am Stickstoffatom sind größer als die am Sauerstoffatom, was ebenfalls ungewöhnlich ist.

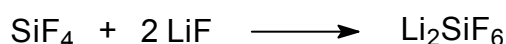
### 3.2.2 Fluorierung durch Lithium-hexa- und -pentafluorosilicate

Im Tetrafluorsilan beträgt der Si-F-Bindungsabstand 154 pm. Das ist ein Zustand zwischen einfacher (berechnet: 170 pm) und doppelter Bindung (berechnet: 148 pm). Eine sehr hohe Polarität innerhalb des  $\text{SiF}_4$ -Moleküls verursacht, dass die Si-F-Bindung sowohl kovalente, als auch ionische Komponenten beinhaltet. So kommt es neben einer Bindungsverkürzung zur Ausbildung von Lewis-aciden Eigenschaften des elektropositiven Siliciumatoms.

Gesättigte Siliciumverbindungen der Form  $\text{SiX}_4$  mit elektronegativen Resten ( $\text{X} = \text{Hal}, \text{O}^-, \text{N}^<, \dots$ ) besitzen dadurch im Unterschied zu gesättigten

Kohlenstoffverbindungen ( $CX_4$ ) eine ausgeprägte Koordinationstendenz und bilden mit Elektronenpaardonoren hypervalente Addukte.  $SiF_4$  ist entsprechend eine starke Lewis-Säure mit hoher Tendenz zur Adduktbildung<sup>[63]</sup>.

Im Verlauf chemischer Reaktionen, bei denen Tetrafluorsilan unter Alkalimetallfluorid-Abspaltung reagiert, kommt es aus den genannten Gründen zu einer Konkurrenzreaktion: Die Ausbildung eines stabilen Adduktes zwischen nicht abreagiertem  $SiF_4$  und dem gebildeten Alkalifluorid:



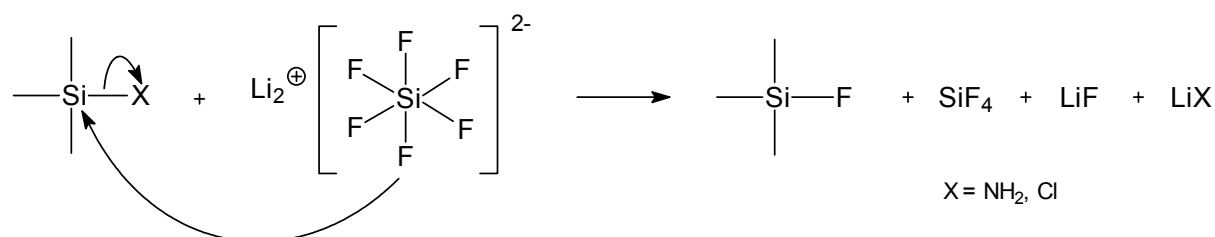
### Gleichung 13

Diese Konkurrenzreaktion zwingt dazu, bei Reaktionen mit  $SiF_4$ , einen Überschuss Tetrafluorsilan einzusetzen. In der Praxis hat sich ein Überschuss von 30 % als geeignet herausgestellt.

Unter thermischer Belastung zerfällt  $Li_2SiF_6$  entgegen seiner Bildungsgleichung (vgl. Gleichung 13).

Dilithium-siliciumhexafluorid verhält sich während einer Reaktion als Fluorierungsmittel und kann somit sehr störend wirken.

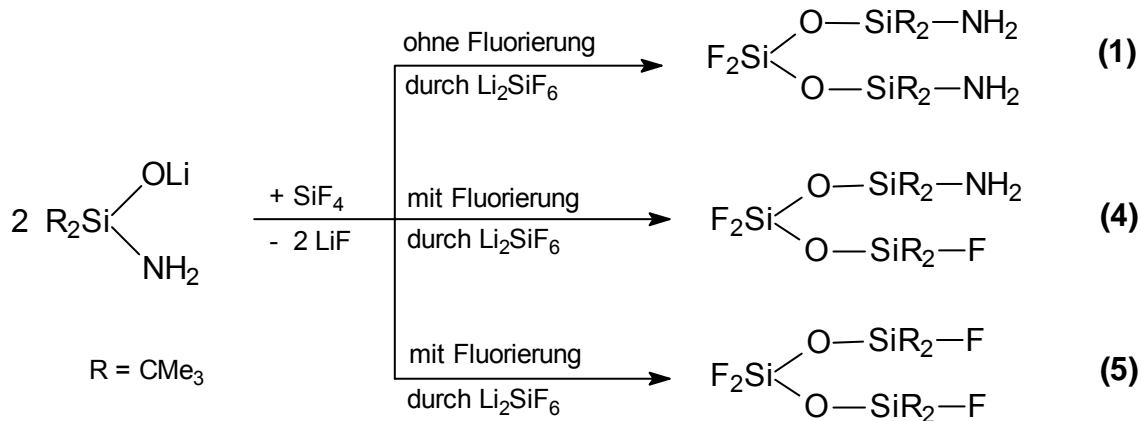
In Schema 9 ist ein möglicher Reaktionsverlauf gezeigt.



### Schema 9

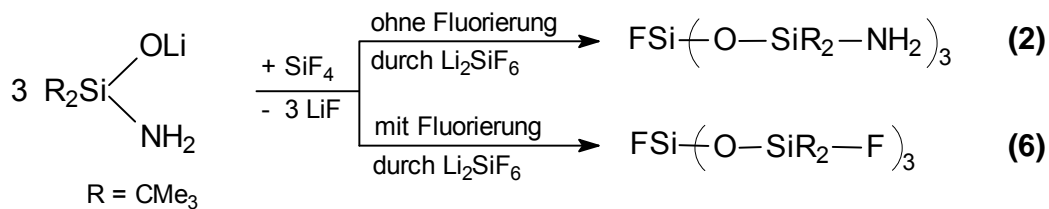
Das Anion  $SiF_6^{2-}$  greift elektropositive, saure Atome an, die Siliciumatome. Eine neue, stabile Si-F-Bindung wird ausgebildet und eine schwächere Bindung, wie Si-NH<sub>2</sub> oder Si-Cl wird aufgelöst. Das entstehende Amid oder Chlorid bildet mit dem Lithium-Kation ein stabiles Salz.

Aufgrund der ablaufenden Fluorierung als Nebenreaktion ist es verständlich, dass es bei Reaktionen mit Tetrafluorsilan zur Bildung von Nebenprodukten kommt. Zusätzlich zu Verbindung **1** (vgl. Kapitel 3.2) entstehen bei der Reaktion von  $\text{SiF}_4$  mit dem Lithiumderivat des Aminosilanol folgendes Verbindungen:



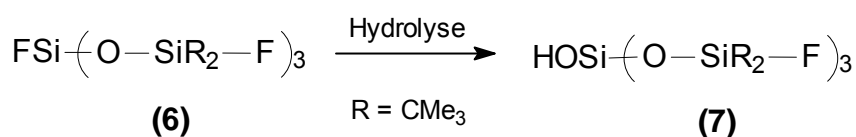
Schema 10

Auch bei der Reaktion zu Verbindung **2** tritt eine Fluorierung auf und Verbindung **6** wird als Hauptprodukt isoliert:



Schema 11

Bei einer anschließenden Hydrolyse der Verbindung **6** zu Verbindung **7** (vgl. Gleichung 14) werden nicht die Fluoratome substituiert, die an dem Siliciumatom mit den zwei organischen Resten gebunden sind, sondern es wird gezielt das Fluoratom substituiert, das an dem Siliciumatom mit den drei Siloxigruppen gebunden ist.

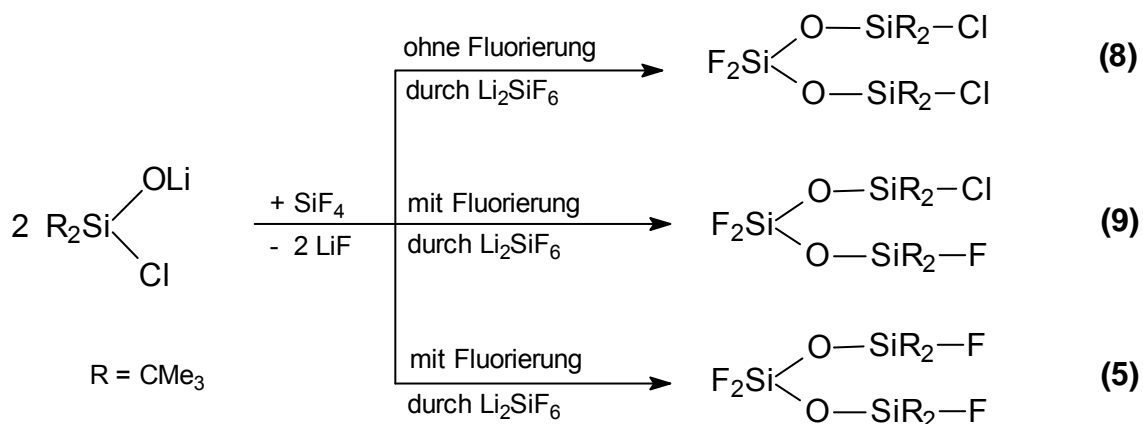


Gleichung 14

Das dreifach sauerstoffkoordinierte Siliciumatom der Verbindung **6** ist durch die vier stark elektronegativen Nachbaratome, die seine Elektronen über die  $\sigma$ -Bindungen „abziehen“, sehr acid und wird von Wassermolekülen bevorzugt angegriffen.

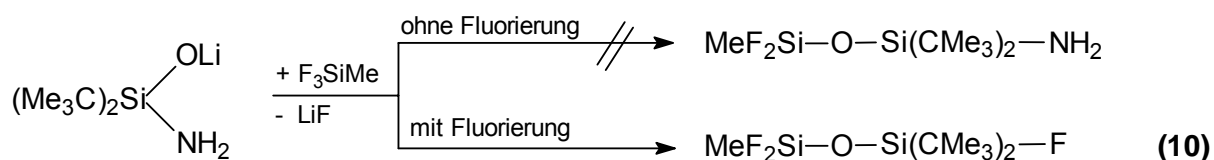
Obwohl das Siliciumatom Lewis-saure Eigenschaften zeigt, ist es andererseits durch Rückbindungsanteile von den Sauerstoffatomen und dem Fluoratom auffallend elektronenreich, was im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum deutlich wird: In Verbindung **6** besitzt das Siliciumatom mit den drei gebundenen Sauerstoffatomen und dem Fluoratom eine chemische Verschiebung von -111,09 ppm, während das Siliciumatom, das neben den zwei organischen Resten nur ein Sauerstoffatom und ein Fluoratom gebunden hat, eine Verschiebung von -14,45 ppm aufweist.

Es werden nicht nur Si-NH<sub>2</sub>-Bindungen von Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> fluoriert, sondern auch Si-Cl-Bindungen. Verwendet man bei der Reaktion mit SiF<sub>4</sub> anstatt des lithiierten Aminosilanols das lithiierte Di-*tert*-butylchlorsilanol, so entsteht das gewünschte Produkt (Verbindung **8**), die zur Hälfte fluorierte Verbindung **9** und auch die vollständig fluorierte Verbindung **5**:



**Schema 12**

Nicht nur SiF<sub>4</sub> bildet mit Lithiumfluorid ein Addukt, welches als Fluorierungsmittel wirkt, sondern auch Trifluormethylsilan. Nach der Reaktion von lithiierten Aminosilanol mit F<sub>3</sub>SiMe wird nicht das erwartete 1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-trifluor-3-methyl-1,3-disiloxan isoliert, sondern ausschließlich die fluorierte Verbindung **10**.



Schema 13

### 3.3 Erstsitution des Amino-di-*tert*-butylsilanols: Synthese von Aminosiloxanen

Nach der Lithiierung des Aminosilanols ist das Alkalimetall am Sauerstoffatom des Aminosilanols koordiniert. Eine frühere Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das Lithiumsalz als Tetramer kristallisiert, indem es über O→Li-Bindungen ein Kuban bildet <sup>[56]</sup>.

Vergleichende quantenchemische Berechnungen des lithiierten Amino-di-*tert*-butylsilanols untermauern diese in der Praxis erworbenen Erkenntnisse (vgl. Abbildung 4): Das Lithium-silanolat (**A**) ist um 15,9 kcal/mol energieärmer als das entsprechende isomere Lithium-silylamid (**B**) <sup>[64]</sup>.

Das energieärmste Isomer wird bei allen in dieser Arbeit verwendeten quantenchemischen Berechnungen gleich Null gesetzt, und die Energiewerte der anderen Isomere werden dazu im Vergleich angegeben.

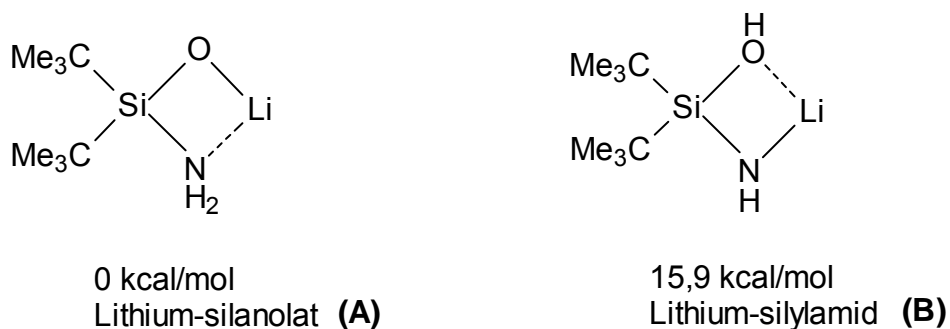
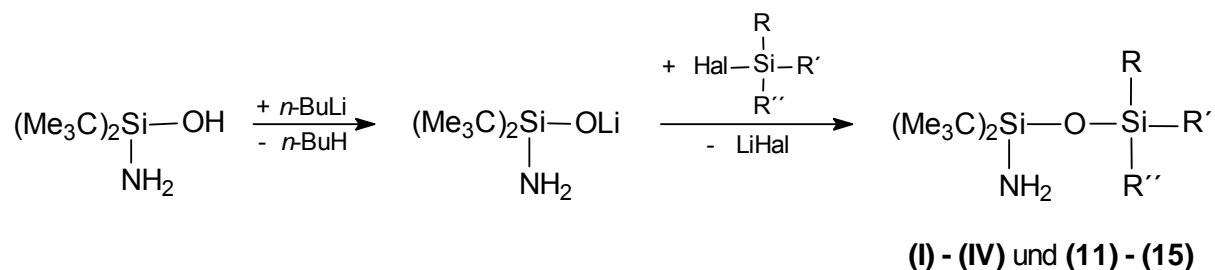


Abbildung 4: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte des lithiierten Amino-di-*tert*-butylsilanols

Aufgrund der Koordination und der Stabilität des Lithiumsalzes ist es logisch, dass der erste Substituent nach einer Lithiumhalogenidabspaltung grundsätzlich am Sauerstoffatom gebunden wird.



Reaktionen, die zum Thema der Erstsitution am Aminosilanol durchgeführt wurden, zeigen keine Ausnahmen: Die erste eingeführte Silylgruppe bindet immer am Sauerstoff-, nie am Stickstoffatom. Es entstehen dabei Aminosiloxane.



Gleichung 15

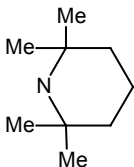
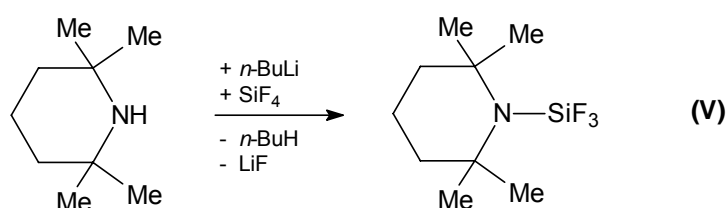
	Hal	R	R'	R''
(I) <sup>[57]</sup>	Cl	Me	Me	Me
(II) <sup>[13]</sup>	F	F	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F
(III) <sup>[65]</sup>	F	F	N(CMe <sub>3</sub> )SiMe <sub>3</sub>	F
(IV) <sup>[13]</sup>	F	CMe <sub>3</sub>	F	F
(11)	F	CMe <sub>3</sub>	CMe <sub>3</sub>	H
(12)	F	Me	Ph	Me
(13)	F	F	Ph	F
(14)	F	F	C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	F
(15)	F	F		F

Tabelle 3: Verbindungen I bis IV und 11 bis 15

Für Verbindung **15** wurde der Substituent Trifluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)silan verwendet. Dieser Substituent, Verbindung **V** <sup>[13,41]</sup>, ist über die Reaktion von lithiiertem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin mit Tetrafluorsilan gut darstellbar (vgl. Gleichung 16).



Gleichung 16

### 3.3.1 Kristallstruktur des 1-Amino-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-3-(tris(trimethylsilyl)methyl)-1,3-disiloxans

Von Verbindung **14** konnten aus *n*-Hexan Einkristalle isoliert werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

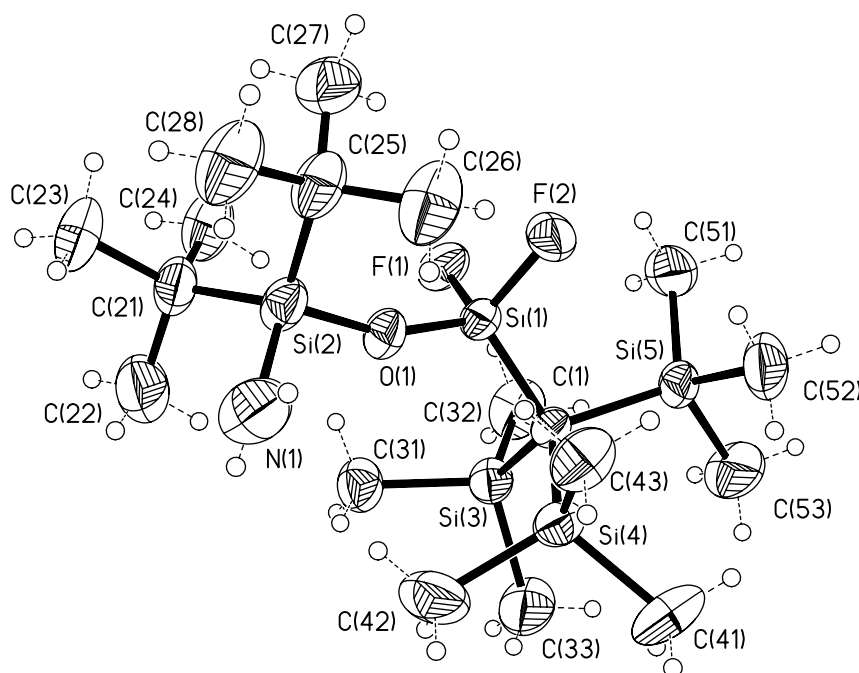


Abbildung 5: Kristallstruktur der Verbindung **14**

Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe : P(2)<sub>1</sub>/n  
 Σ Moleküle / Zelle : 4

Si(1)-F(2)	158,6(2) pm	F(2)-Si(1)-F(1)	102,6(9)°
Si(1)-F(1)	159,1(2) pm	F(2)-Si(1)-O(1)	107,5(9)°
Si(1)-O(1)	159,1(2) pm	F(1)-Si(1)-O(1)	106,9(9)°
Si(1)-C(1)	183,2(2) pm	F(2)-Si(1)-C(1)	110,4(9)°
Si(2)-O(1)	166,3(2) pm	O(1)-Si(2)-N(1)	108,5(1)°
Si(2)-N(1)	169,9(3) pm	O(1)-Si(1)-C(1)	118,1(1)°
C(1)-Si(5)	193,2(2) pm	Si(1)-O(1)-Si(2)	159,7(1)°
Si(5)-C(51)	189,3(3) pm	Si(4)-C(1)-Si(5)	109,9(1)°

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung **14**

Die beiden Si-F-Bindungslängen betragen 159 pm und liegen somit im erwarteten Bereich. Durch den Elektronenzug der elektronegativen Fluoratome über das

Siliciumatom wird die Bindung zwischen Si(1) und O(1) verkürzt. Dieser Bindungsabstand umfasst 159,1 pm, während die Si(2)-O(1)-Bindung mit 166,3 pm deutlich länger ist.

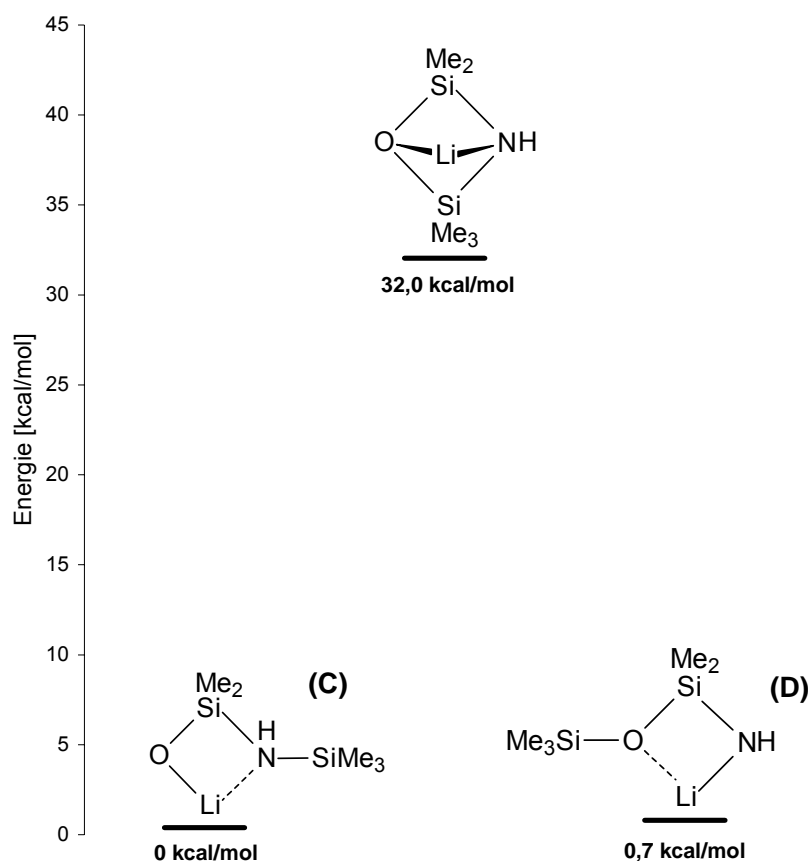
Die Si(1)-C(1)-Bindung ist durch den Elektronenzug der Fluoratome ebenfalls verkürzt. Eine berechnete Si-C-Bindungslänge misst 188 pm. Die in Verbindung **14** vorliegende Si(1)-C(1)-Bindung ist 183,2 pm lang. Die übrigen Si-C-Bindungen in dem Molekül (Si(3)-C(1), Si(4)-C(1) und Si(5)-C(1)) haben eine durchschnittliche Länge von 191 pm und entsprechen dem berechneten Wert oder liegen knapp darüber.

Am Si(1) erwartet man wegen der vier gebundenen Nachbaratome und der sich daraus ergebenden tetraedrischen Geometrie die dazugehörigen Tetraederwinkel. Der F(2)-Si(1)-F(1)-Winkel ist mit 102,6° allerdings recht klein; im Gegensatz dazu ist der O(1)-Si(1)-C(1)-Winkel auf 118,5° geweitet.

### **3.4 Zweitsubstitution des Amino-di-*tert*-butylsilanols: Synthese von 1-Silylamino-1,3-disiloxanen**

#### **3.4.1 Zweitsubstitution des Amino-di-*tert*-butylsilanols unter Auftreten von Silylgruppenwanderungen**

Bei der Erstsitution des Aminosilanols entstehen 1-Amino-1,3-disiloxane. Durch erneute Lithiierung können theoretisch zwei verschiedene Isomere des Lithiumsalzes gebildet werden. Zum einen kann ein Silylamino-silanolat und zum anderen ein Disiloxan-amid gebildet werden. In Diagramm 1 sind die relativen Energiewerte von zwei Modellverbindungen in der Gasphase gezeigt, die quantenchemisch berechnet wurden<sup>[64]</sup>. Die Verbindung **C** ist ein Lithium-Silanolat, während die Verbindung **D** das isomere Lithium-Siloxanamid ist.



**Diagramm 1: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte der Modellverbindungen C und D**

Das Siloxanamid wird gebildet, wenn das Lithium direkt ein acides Wasserstoffatom am Stickstoffatom substituiert.

Bei der Silanolatbildung hingegen greift das Lithiumkation als harte Lewis-Säure das Sauerstoffatom an. Sauerstoff ist eine härtere Lewis-Base als Stickstoff. Während der Lithierung kommt es dementsprechend zur Konkurrenz zwischen der schon am Sauerstoffatom gebundenen, elektropositiven Silylgruppe und dem Lithiumion um den elektronenreichen basischen Sauerstoff. Das Lithiumion verdrängt dabei die Silylgruppe zum Stickstoffatom; es findet eine 1,3-(O→N)-Silylgruppenwanderung statt.

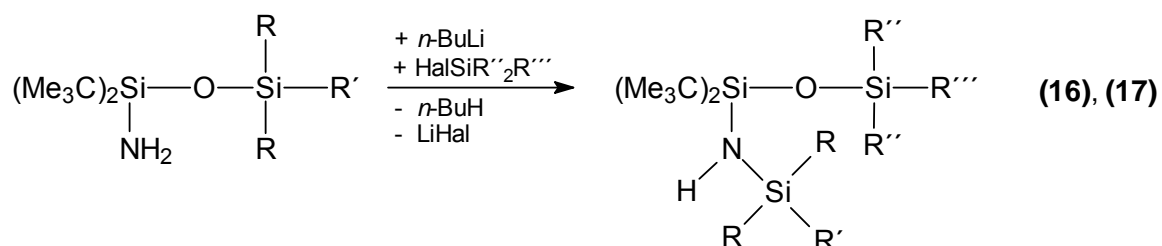
Nach unseren in der Praxis gemachten Beobachtungen wird bei der Lithierung eines 1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-1,3-disiloxans das Silanolat deutlich bevorzugt gebildet, obwohl das Siloxanamid der Modellverbindungen (D) nach den quantenchemischen Berechnungen nur 0,7 kcal/mol energiereicher als das Silanolat (C) ist.

Die O→Li-Donorbindung des Siloxanamids D stabilisiert das Molekül um 8,3 kcal/mol gegenüber einem nicht dargestellten isomeren Amid ohne O→Li-Donorbindung.

Erwartungsgemäß wird die Bindung zwischen Anion und elektropositiven Siliciumatom durch die elektrostatischen Anziehungskräfte verkürzt, während der rein koordinative Lithium-Element-Kontakt die benachbarte Bindung zum Silicium streckt. So kommt es durch den O→Li-Kontakt in Verbindung **C** nach den theoretischen Berechnungen zu einer Verkürzung der Me<sub>2</sub>Si-O-Bindung auf 159,5 pm. In Verbindung **D** ist diese Bindung um 33,3 pm länger, nämlich 192,8 pm. Die Me<sub>2</sub>Si-N-Bindung wird hingegen durch den O→Li-Kontakt in Verbindung **C** auf 184,1 pm gestreckt; in Verbindung **D** ist diese Bindung 179,8 pm lang.

Bei den theoretischen Werten muss berücksichtigt werden, dass für die quantenchemischen Berechnungen Modellverbindungen in der Gasphase verwendet werden und dass so keine kinetischen Faktoren der realen Verbindungen in die errechneten Werte einfließen.

In der Regel findet die Silylgruppenwanderung auf der Stufe des Anions statt<sup>[57,66]</sup>. Dementsprechend wird der zweite Substituent am Sauerstoffatom gebunden, während sich der erste Substituent nach der Reaktion am Stickstoffatom befindet. Die folgenden Reaktionen belegen diese Aussage:

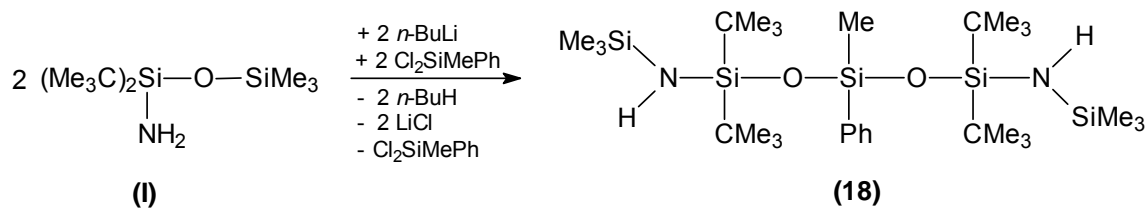


Gleichung 17

	Hal	R	R'	R''	R'''
(16)	Cl	Me	Ph	Me	Me
(17)	F	Me	Me	Me	Ph

Tabelle 5: Verbindungen 16 und 17

Lithiiert man das 1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (**I**) und versetzt die Lösung mit der äquimolaren Menge Dichlormethylphenylsilan entsteht kein Silylaminodisiloxan wie bei Verbindung **16** und **17**, sondern ein 1,5-Bis(trimethylsilyl)amino-1,1,5,5-tetra-*tert*-butyl-3-methyl-3-phenyl-1,3,5-trisiloxan (**18**) (vgl. Schema 14). Es reagieren entsprechend zwei lithiierte Aminosiloxanmoleküle mit dem Dichlorsilan unter Lithiumchloridabspaltung.



## Gleichung 18

In Verbindung **16** und **17** ist sowohl der erste als auch der zweite Substituent des Aminosilanolis eine Trialkyl- oder Dialkylaryl-silylgruppe. In beiden Fällen findet eine Silylgruppenwanderung zu 100 % statt; es können keine Isomere nachgewiesen werden.

Es stellt sich die Frage, wie sich fluorfunktionelle Silylgruppen als Substituenten bei der Lithierung des Aminodisiloxans auswirken. Die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen sind dem Diagramm 2 zu entnehmen:

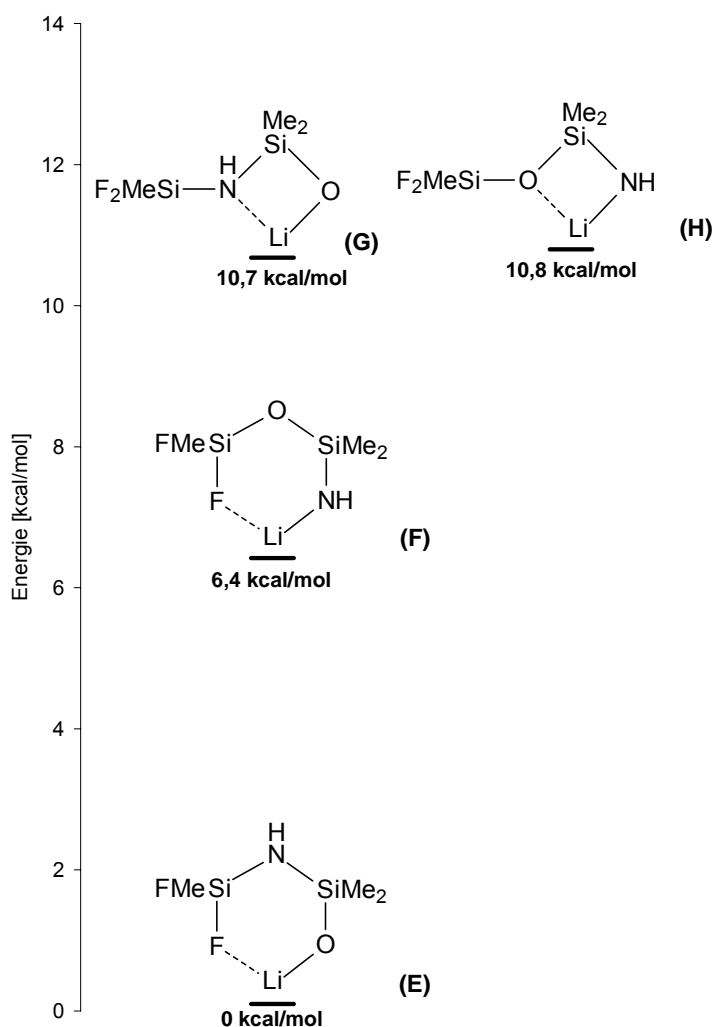


Diagramm 2: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte der Modellverbindungen E bis H

In solchen fluorhaltigen Lithiumderivaten (vgl. Diagramm 2, Moleküle **E** bis **H**) ist das Lithiumion häufig an Fluoratome koordiniert, da das Lithiumion als harte Lewis-Säure den Kontakt zur härtesten Lewis-Base des Moleküls sucht. Das stabilste Isomer bildet einen sechsgliedrigen (Li-O-Si-N-Si-F)-Ring mit O→Li- und F→Li-Kontakt (**E**). Das Isomer **F** entsteht über einen Übergangszustand, bei dem sowohl das Lithiumion als auch die Silylgruppe zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom sitzen und jeweils Kontakte zu beiden Atomen haben. Dieser Übergangszustand erfordert 20,8 kcal/mol:

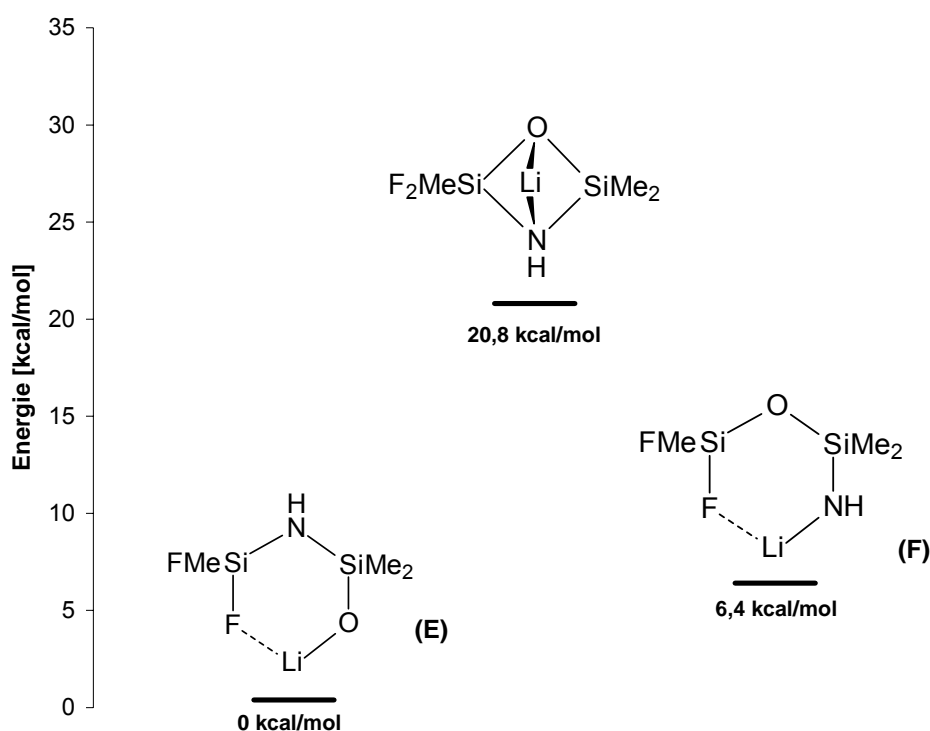


Diagramm 3: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte der Modellverbindungen **E** und **F**

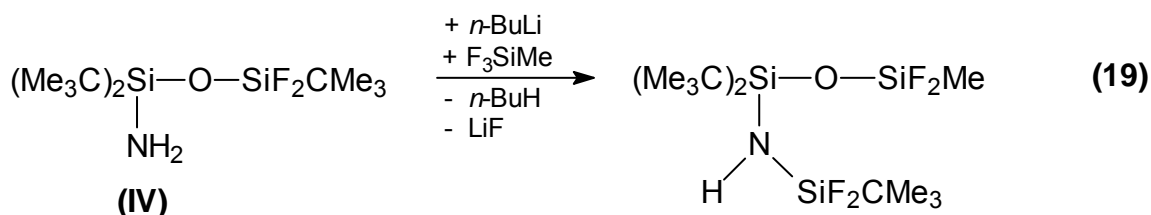
Lithiumsalze der **E**-Isomerenform, Lithium-1,3-disilazan-1-olate, konnten schon mehrfach kristallographisch untersucht werden; im Gegensatz dazu konnte ein Lithiumsalz, das der **F**-Konformation entspricht, ein Lithium-1-amido-1,3-disiloxan, bisher erst einmal isoliert werden <sup>[59]</sup>.

Lithiumderivate vom Typ **G** oder **H** wurden noch nicht nachgewiesen.

Kommen als Erstsustituenten Silylgruppen zum Einsatz, die fluorfunktionell und sterisch nicht extrem anspruchsvoll sind, sollte man aufgrund der errechneten

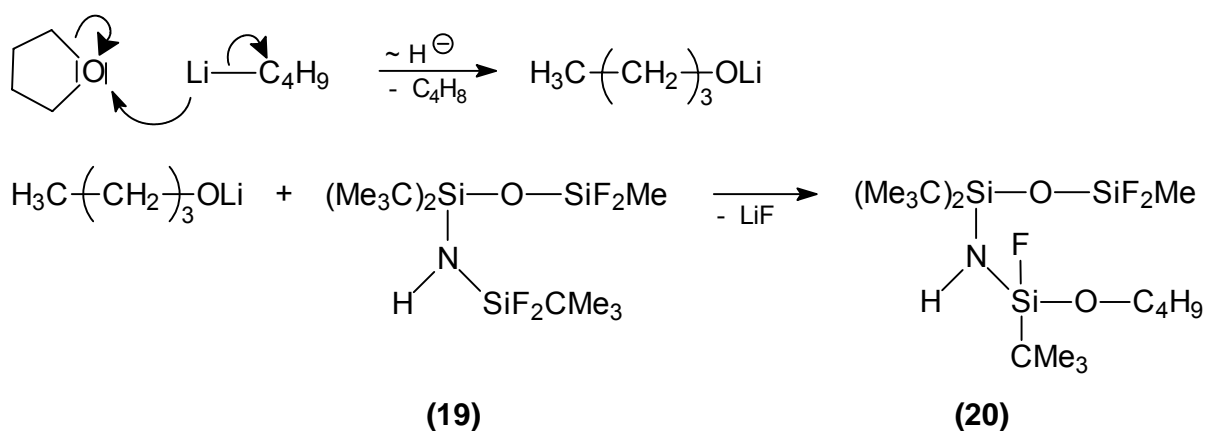
relativen Energieinhalte der Lithiumsalze (vgl. Diagramm 3) ebenfalls eine Silylgruppenwanderung des ersten Substituenten erwarten wie bei nicht fluorhaltigen Silylgruppen.

Diese Beobachtung macht man z. B. in der Reaktion von lithiiertem 1-Amino-1,1,3-tri-*tert*-butyl-3,3-difluor-1,3-disiloxan (**IV**) mit Trifluormethylsilan. Während der Reaktion wandert die *tert*-Butyldifluorsilylgruppe vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom und die neu eingeführte Difluormethylsilylgruppe bindet am Sauerstoffatom. Bei dieser Reaktion kommt es nicht zur Ausbildung der isomeren Form:



Gleichung 19

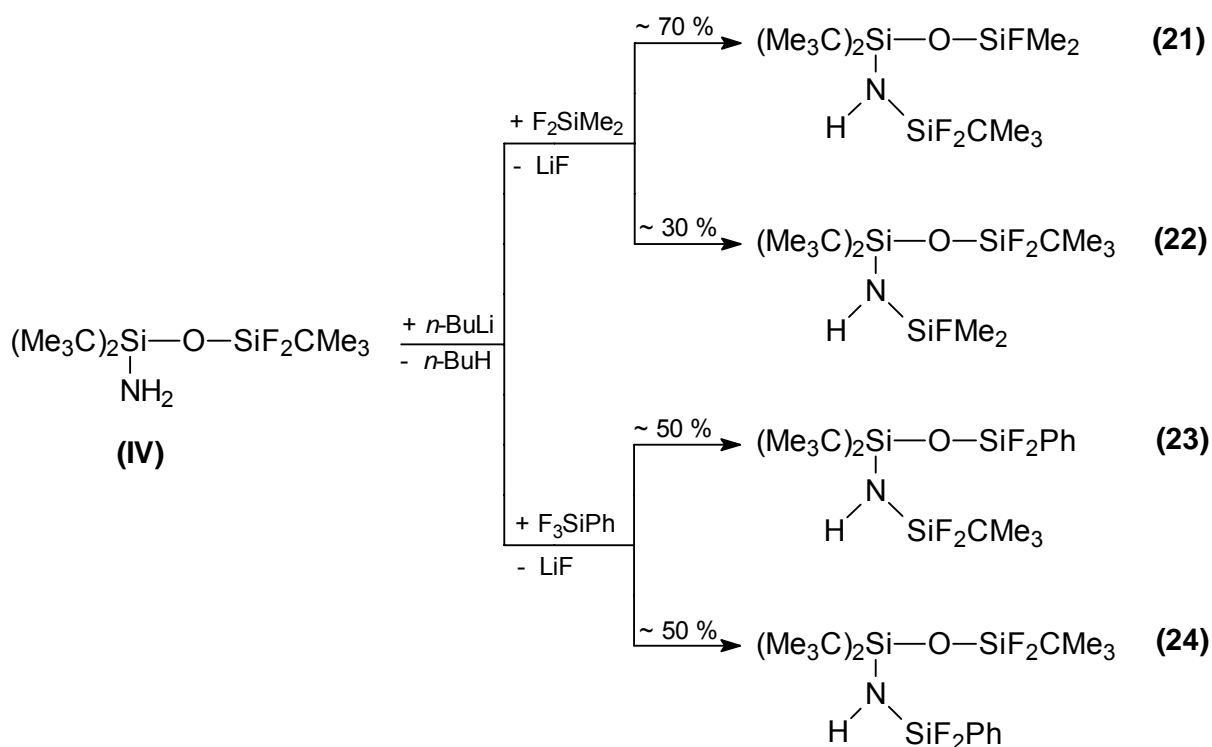
In Anwesenheit von THF als Lösungsmittel kann es zur Lithiierung und Spaltung des THF-Moleküls kommen. Dabei greift das Lithiumkation von nicht abreagiertem *n*-Butyllithium das basische Sauerstoffatom des THF-Rings an, und es kommt zur Ringspaltung des Tetrahydrofurans<sup>[67]</sup>. Das offenkettige, lithiierte Molekül kann daraufhin unter Salzabspaltung mit halogenhaltigen Substanzen wie Verbindung **19** reagieren. Bei dieser Reaktion entsteht Verbindung **20**:



Schema 14



Bei einigen Reaktionen erfolgt die Silylgruppenwanderung nicht vollständig, sondern zwei Isomere sind nachweisbar. Das eine Isomer entsteht unter Silylgruppenwanderung (Verbindung **21** und **23**), während das andere Isomer unter Erhalt des Siloxangerüsts und der Bindung der neuen Silylgruppe an der Amidgruppe entsteht (Verbindung **22** und **24**).



Schema 15

Zwischen Verbindung **21** und **22** besteht unter den Reaktionsbedingungen ein Isomerenverhältnis von 70:30. Der Zweitsubstituent wird demnach zu 70 % am Sauerstoff- und zu 30 % am Stickstoffatom gebunden.

Nicht allein die Struktur des Lithiumsalzes ist ausschlaggebend, welches Isomer nach der Reaktion als Hauptprodukt vorliegt. Ohne Zweifel spielen auch die Reaktionspartner und die zu durchlaufenden Übergangszustände während der Reaktion eine entscheidende Rolle.

In der angesprochenen Reaktion von Verbindung **IV** zu Verbindung **21** und **22** ist das substituierende Silan ein Difluorsilan, wobei ein Fluoratom durch die LiF-Eliminierung abgespalten wird. An der zuerst eingeführten Silylgruppe sind zwei Fluoratome gebunden. Es ist anzunehmen, dass dieser elektronische Unterschied die Reaktion

und dadurch die Produktbildung beeinflusst. Möglicherweise kommt es noch nach der Lithiumfluoridabspaltung zu einer neutralen Umlagerung der Silylgruppen.

Deutlich wird der elektronische Einfluss der Fluoratome, wenn man die chemischen Verschiebungen der Siliciumatome der Verbindung **IV**, **21** und **22** miteinander vergleicht:

	Si(CMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SiF <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	SiFMe <sub>2</sub>
<b>IV</b>	- 8,3 ppm	- 62,8 ppm	
<b>21</b>	- 8,3 ppm	- 34,8 ppm	- 9,2 ppm
<b>22</b>	- 8,3 ppm	- 63,5 ppm	+ 6,2 ppm

**Tabelle 6: Chemische Verschiebungen der Siliciumatome der Verbindungen IV, 21 und 22**

In Verbindung **IV** sind die Siliciumatome stark unterschiedlich polarisiert. In Verbindung **21** kommt es durch die Umlagerung der SiF<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)-Gruppe an das Stickstoffatom und durch eine Bindung der neu eingeführten SiFMe<sub>2</sub>-Gruppe an das Sauerstoffatom zu einer Verringerung der Polaritätsunterschiede zwischen den Siliciumatomen. Das führt zu einer Stabilisierung des Gesamtmoleküls.

Bei Verbindung **22** sind die einzelnen Siliciumatome noch unterschiedlicher polarisiert als in Verbindung **IV**. Entsprechend ist das Molekül energiereicher und instabiler.

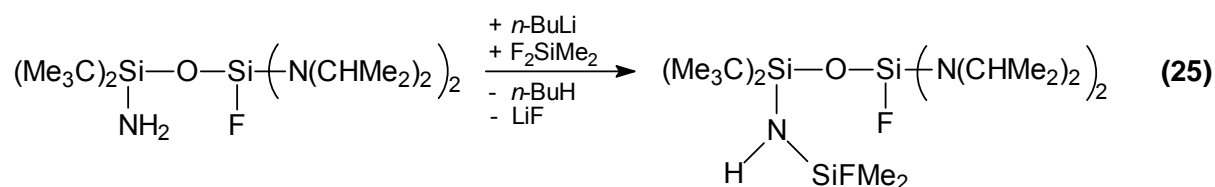
Der beschriebene elektronische Zwang, die verschiedenen Polaritäten eines Elements in einer Verbindung auszugleichen, wirkt sich auf die Bildung des Produkts aus; so wird Verbindung **21** gegenüber Verbindung **22** bevorzugt gebildet.

Bei Verbindung **23** und **24** sind jeweils an beiden substituierten Silylgruppen zwei Fluoratome gebunden. Es kommt zur Ausbildung eines Isomerenmischens bei dem die beiden Verbindungen zu gleichen Anteilen vorliegen.

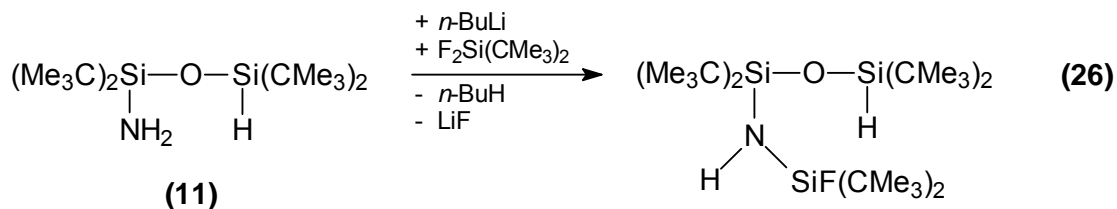
### 3.4.2 Zweitsubstitution des Amino-di-*tert*-butylsilanols unter kinetischer Verhinderung von Silylgruppenwanderungen

Große organische Reste an der am Sauerstoffatom gebundenen Silylgruppe verhindern kinetisch eine Umlagerung der Silylgruppe zum Stickstoffatom<sup>[59]</sup>. Bei der Lithierungsreaktion wird ein Siloxanamid (vgl. Diagramm 1, (D) bzw. Diagramm 2, (F)) gebildet. Durch die Metallierung am Stickstoffatom wird das bestehende Siloxangerüst erhalten, und der neue Silylgruppensubstituent bindet unter Lithiumfluoridabspaltung am Stickstoffatom.

Die folgenden zwei Umsetzungen belegen den beschriebenen Reaktionsablauf:



Gleichung 20



Gleichung 21

Wie in Gleichung 20 dargestellt, wird das 1-Amino-3-bis(di-*iso*-propylamino)-1,1-di-*tert*-butyl-3-fluor-1,3-disiloxan zunächst lithiiert und anschließend mit Difluordimethylsilan substituiert. Das vor der Reaktion bestehende Siloxangerüst bleibt erhalten, und die eingeführte Silylgruppe ist am Stickstoffatom gebunden.

Gleichung 21 zeigt ein weiteres Beispiel dafür, dass sterisch wirksame Substituenten, in diesem Fall zwei weitere *tert*-Butylgruppen, eine Silylgruppenwanderung verhindern.

Beide Reaktionen laufen ohne das Auftreten von Isomeren ab.

Anzumerken ist bei beiden Beispielen, dass die neu eingeführte Silylgruppe ein Fluoratom mehr besitzt als die zuerst eingeführte Silylgruppe am Sauerstoffatom. Die

Verhinderung der Silylgruppenwanderung kann aus diesem Grund zum Teil durch thermodynamische Effekte begründet sein.

### 3.4.2.1 Kristallstruktur des 1-(Di-*tert*-butylfluorsilyl)amino-1,1,3,3-tetra-*tert*-butyl-1,3-disiloxans

Von Verbindung **26** konnten aus *n*-Hexan Einkristalle gewonnen werden, die anschließend röntgenspektroskopisch untersucht wurden.

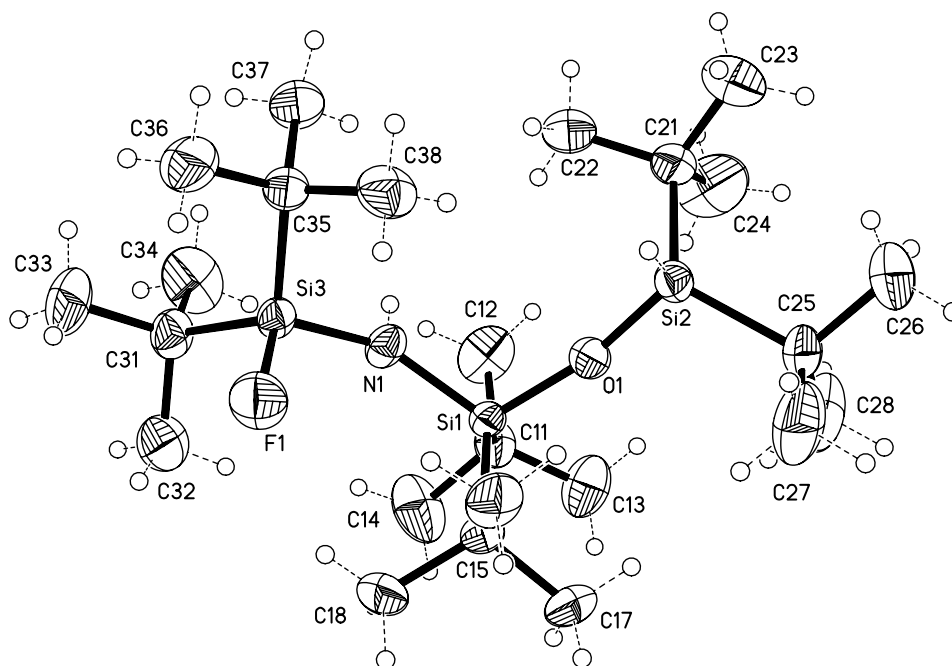


Abbildung 6: Kristallstruktur der Verbindung **26**

Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe : P2(1)/n  
 Σ Moleküle / Zelle : 4

Si(1)-O(1)	165,0(2) pm	Si(3)-N(1)-Si(1)	148,2(2)°
Si(1)-N(1)	171,5(2) pm	Si(2)-O(1)-Si(1)	164,1(2)°
Si(2)-O(1)	161,8(2) pm	O(1)-Si(1)-N(1)	110,8(1)°
Si(3)-F(1)	158,2(2) pm	C(21)-Si(2)-C(25)	116,0(2)°
Si(3)-N(1)	170,8(2) pm	F(1)-Si(3)-N(1)	107,8(1)°

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung **26**

Die Winkel an N(1) und O(1) sind stark geweitet. Am Stickstoffatom ist ein Winkel von  $120^\circ$  zu erwarten. Dieser Si(3)-N(1)-Si(1)-Winkel beträgt jedoch  $148,2^\circ$  und auch der Si(2)-O(1)-Si(1)-Winkel weicht mit  $164,1^\circ$  stark vom zu erwartenden Tetraederwinkel ab.

### 3.4.2.2 Kristallstruktur des Bis(di-*iso*-propyl)amino-difluorsilans

Bei der Reaktion zu Verbindung **25** verhindert eine voluminöse Bis(di-*iso*-propyl)amino-fluorsilylgruppe die Silylgruppenwanderung während der Lithiierung. Einkristalle des Bis(di-*iso*-propyl)amino-difluorsilans (**VI**)<sup>[68,69,70]</sup> wurden röntgenspektroskopisch untersucht:

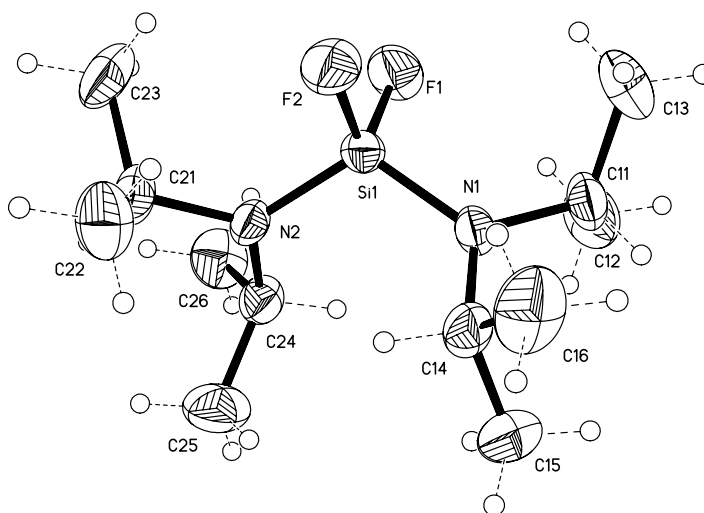


Abbildung 7: Kristallstruktur der Verbindung VI

Kristallsystem : orthorhombisch  
 Raumgruppe : P2(1)2(1)2(1)  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 4

Si(1)-F(2)	158,8(2) pm	F(2)-Si(1)-F(1)	103,1(1)°
Si(1)-F(1)	158,9(2) pm	F(2)-Si(1)-N(1)	112,8(1)°
Si(1)-N(1)	167,6(2) pm	F(1)-Si(1)-N(1)	106,6(1)°
Si(1)-N(2)	167,7(2) pm	F(1)-Si(1)-N(2)	112,8(1)°
N(1)-C(14)	147,9(3) pm	N(1)-Si(1)-N(2)	114,2(1)°
N(1)-C(11)	148,3(3) pm	C(14)-N(1)-C(11)	116,0(2)°
N(2)-C(21)	148,6(3) pm	C(14)-N(1)-Si(1)	118,5(2)°
N(2)-C(24)	147,8(3) pm	C(11)-N(1)-Si(1)	124,5(2)°

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung VI

Die Bindungslängen dieser Verbindung sind nicht ungewöhnlich.

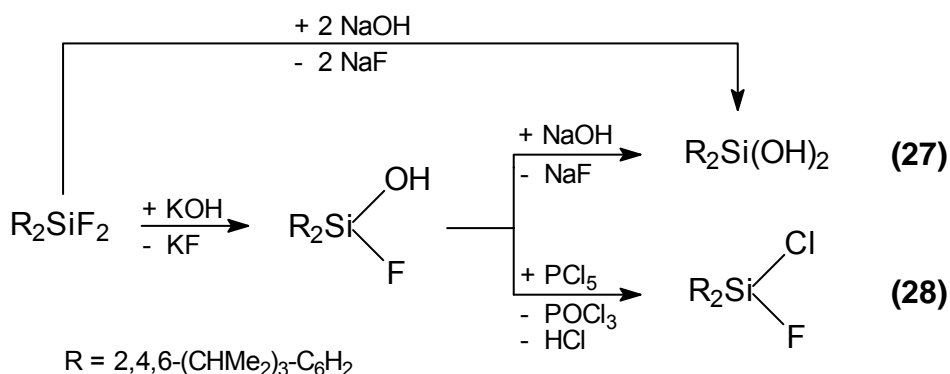
Der Winkel zwischen den beiden Fluoratomen über das Siliciumatom beträgt nur  $103,1^\circ$  und ist damit deutlich kleiner als ein Tetraederwinkel, der am vierfach koordinierten Silicium zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu ist der Winkel N(2)-Si(1)-N(1) auf  $114,2^\circ$  geweitet. Dies ist durch den hohen Platzanspruch der *iso*-Propylgruppen zu begründen.

Die Winkelsumme am N(1)-Atom beträgt  $359,0^\circ$ . Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms wirkt sich sterisch nicht aus, dadurch hat das Stickstoffatom eine nahezu planare Umgebung.

Die Bindungen der *iso*-Propylgruppen von Verbindung **VI** können frei rotieren, da in den entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren keine Prochiralität zu erkennen ist. Prochiralität wird bei *iso*-Propylgruppen häufig beobachtet. In Verbindung **25** beispielsweise findet man in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen zwei verschiedene Signale.

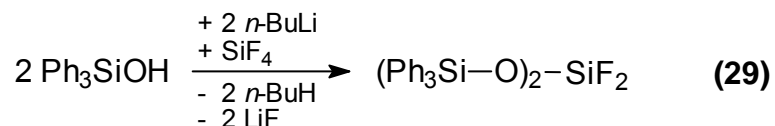
### 3.4.2.3 Darstellung sterisch anspruchsvoller, funktioneller Silane

Weitere sterisch wirksame Silane, die als Silylgruppe an das Aminosilanol gebunden eine Silylgruppenwanderung verhindern könnten, sind die Verbindung **27**, **28** und **29**. Die Verbindung **27** und **28** haben jeweils Fluor-bis(2,4,6-tri-*iso*-propyl)phenylsilanol<sup>[71]</sup> als Ausgangssubstanz. Dieses Silan wird durch Hydrolyse von Difluor-bis(2,4,6-tri-*iso*-propyl)phenylsilan<sup>[71,72,73,74,75,76,77]</sup> mit Kaliumhydroxid dargestellt. Das Silandiol **27** ist selbst unter extremen Reaktionsbedingungen mit KOH nicht zugänglich, sondern nur über die Hydrolyse mit Natriumhydroxid. Verbindung **28** entsteht durch Chlorierung der Hydroxifunktion des Fluorsilanols mit Phosphorpentachlorid.



Schema 16

Das ebenfalls sehr voluminöse, zweifach fluorfunktionelle Silan **29** wird in der Reaktion von Tetrafluorsilan mit der doppelt äquimolaren Menge Lithium-triphenylsilanolat gewonnen. Das Difluorsilan kann trotz seines hohen Molekulargewichts von 617 g/mol bei 210° C und 0,008 mbar destilliert werden und stellt mit einer Ausbeute von über 70 % eine geeignete Ausgangsverbindung für verschiedene Reaktionen dar.



Gleichung 22

### 3.4.3 Zweitsubstitution des Amino-di-*tert*-butylsilanols unter thermodynamischer Verhinderung von Silylgruppenwanderungen

In Kapitel 3.4.2 wird die kinetische Verhinderung der 1,3-(O→N)-Silylgruppenwanderung vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom bei der Silylierung von Aminosiloxanen aufgezeigt.

In diesem Abschnitt folgt die Beschreibung der thermodynamischen Hemmung der Silylgruppenwanderung.

In diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, auf die möglichen Isomere der Lithiumderivate der Aminosiloxane zurückzukommen (vgl. Kapitel 3.4; Diagramm 1 und 2):

Unabhängig davon, ob die am Sauerstoffatom gebundene Silylgruppe eine Triorganylsilylgruppe oder eine fluorfunktionelle Silylgruppe ist, ist das Isomer mit der Lithiumkoordination am Sauerstoffatom energetisch günstiger und somit stabiler. Die Vergleiche der jeweiligen Energiewerte sind in Abbildung 8 aufgeführt. Die Tatsache der günstigeren Lithiumkoordination am Sauerstoffatom, lässt vermuten, dass der neue Silylsubstituent am Sauerstoffatom gebunden ist und dass parallel eine Silylgruppenwanderung vonstatten geht.

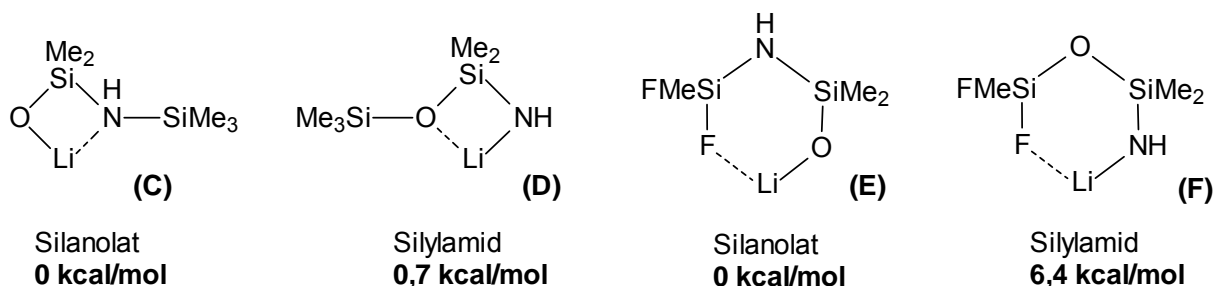
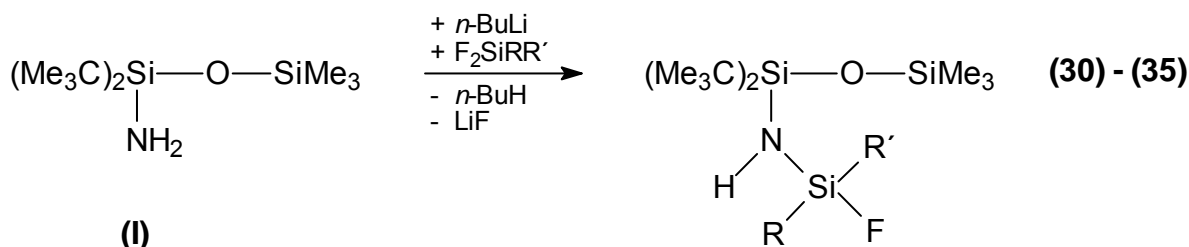


Abbildung 8: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte der Modellverbindungen C bis F

Die experimentell erzielten Resultate bestätigen diese Vermutung jedoch nicht.



Gleichung 23

	30	31	32	33	34	35
R	Me	F	F	F	F	F
R'	Me	Me	Ph	CMe <sub>3</sub>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4,6-(CMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>

Tabelle 9: Verbindungen 30 bis 35

Bei allen sechs Reaktionen dient Verbindung I als Ausgangssubstanz, d. h. eine Trimethylsilylgruppe ist bereits als erster Substituent am Sauerstoffatom gebunden. Eine Einführung der zweiten Silylgruppe am Sauerstoffatom ist zu erwarten, wobei die Trimethylsilylgruppe an das Stickstoffatom verschoben wird. Dies ist nicht der Fall. Die zweite, eingeführte Silylgruppe wird in allen Fällen am Stickstoffatom gebunden, und das bestehende Siloxangerüst bleibt erhalten.

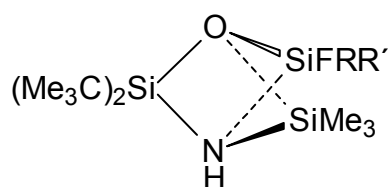
Dieser Sachverhalt wirft eine Frage auf:

Findet die erwartete Wanderung auf der Stufe des Anions zunächst statt und lagert das Molekül erst später, auf neutraler Stufe, ein zweites Mal zum endgültigen Produkt um?



Fakt ist, dass in keiner der Reaktionen für die Produkte **30** bis **35** eine Silylgruppenwanderung beobachtet werden konnte. Selbst wenn das jeweilige Reaktionsgemisch niemals über Raumtemperatur erwärmt wurde, war es nicht möglich, das Isomer mit der Fluorsilylgruppe am Sauerstoffatom zumindest in Spuren nachzuweisen.

Trotzdem ist die Ausbildung des zu erwartenden Lithium-Siloxanolates aufgrund der errechneten relativen Energiegehalte der Lithiumsalze und eine Substitution am Sauerstoff sehr wahrscheinlich, wobei sich direkt - und zwar schon unterhalb der Raumtemperatur - eine neutrale Umlagerung der Silylgruppen anschließt. Folgender Übergangszustand wird postuliert:

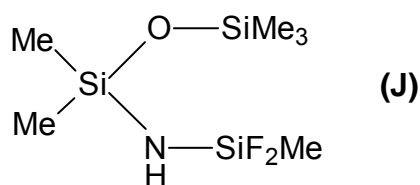


**Abbildung 9: Möglicher Übergangszustand einer neutralen Umlagerung**

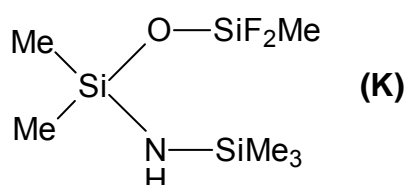
Nach der Lithiumfluoridabspaltung sind in diesem Übergangszustand beide Silylgruppen sowohl am Sauerstoff- als auch am Stickstoffatom gebunden. Dabei orientieren sich die Silylgruppen ausnahmslos so, dass die Difluorsilylgruppe am Stickstoffatom und die Trimethylsilylgruppe am Sauerstoffatom gebunden wird.

Diese Tatsache wirft erneut eine Frage auf: Warum beeinflussen gerade mehrfach fluorfunktionelle Zweitsubstituenten die Reaktion auf diese Weise?

Der experimentelle Befund zeigt, dass die Bindung der Difluorsilylgruppe am Stickstoffatom offensichtlich energetisch deutlich günstiger ist als am Sauerstoffatom. Um diese These zu bestätigen, wurden zwei weitere Modellverbindungen quantenchemisch berechnet. Bei der Modellverbindung **J** ist eine Trimethylsilylgruppe am Sauerstoffatom und eine Difluormethylsilylgruppe am Stickstoffatom gebunden, während sich bei der Modellverbindung **K** die Trimethylsilylgruppe am Stickstoffatom und die Difluormethylsilylgruppe am Sauerstoffatom befindet.



0 kcal/mol  
1-Difluorsilylamino-1,3-disiloxan



0,8 kcal/mol  
1-Trimethylsilylamino-1,3-disiloxan

**Abbildung 10: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte der Modellverbindungen J und K**

Die Berechnungen ergeben, dass das 1-Difluorsilylamino-1,3-disiloxan **J** um 0,8 kcal/mol energieärmer ist als das 1-Trimethylsilylamino-1,3-disiloxan **K**. Diese Energiedifferenz ist bezüglich der experimentellen Ergebnisse unvermutet klein, denn Verbindungen des **K**-Typs konnten in der Praxis nie isoliert werden.

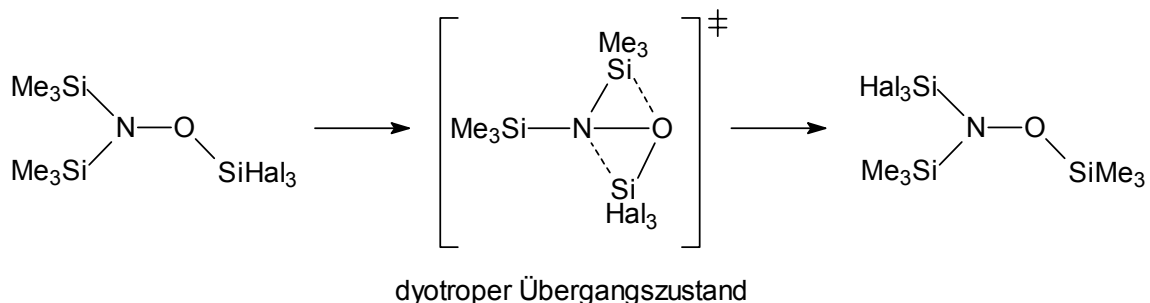
Bei den Computerberechnungen ist allerdings zu berücksichtigen, dass es sich um Modellverbindungen ohne die tatsächlichen kinetischen Bedingungen der Moleküle handelt. Die Berechnungen können somit nur eine Tendenz über die Stabilitäten der realen Isomere angeben.

Dass sich die Difluorsilylgruppe vom Sauerstoff- zu dem Stickstoffatom orientiert, liegt an ihrer Fähigkeit, Bindungen zu polarisieren. Die beiden elektronegativen Fluoratome ziehen über ihre  $\sigma$ -Bindung dem Siliciumatom Elektronendichte ab und vergrößern so seine Elektropositivität. Dadurch ist das Siliciumatom in der Lage, die Bindung zum Sauerstoff oder Stickstoff stärker zu polarisieren und es kommt zu einer stabilisierenden Bindungsverkürzung zwischen den Atomen.

Das durch seine Größe weichere Stickstoffatom kann deutlich stärker von der  $\text{SiF}_2$ -Gruppe polarisiert werden als das harte Sauerstoffatom; es ist daher verständlich, dass die Difluorsilylgruppe derart umlagert, dass sie am Stickstoffatom gebunden ist. Die Bindungsverkürzung zwischen Silicium- und Stickstoffatom bringt schließlich einen Energie- und Stabilitätsgewinn für das Gesamtmolekül. Die angesprochene Bindungsverkürzung ist durch verschiedene Röntgenstrukturen bewiesen und wird im folgenden Kapitel diskutiert.

Bei Hydroxylaminen ist eine solche Art der Umlagerung schon einige Jahre bekannt. Wird ein N,O-Bis(silyl)hydroxylamin lithiiert und z. B. durch ein Tetrahalogensilan substituiert, ist die Trihalogensilylgruppe zunächst am Sauerstoffatom gebunden.

Über einen dyotropen Übergangszustand lagern die Silylgruppen so um, dass die Trihalogensilylgruppe schließlich am weicheren und leichter polarisierbaren Stickstoffatom gebunden ist <sup>[78,79,80,81]</sup>.

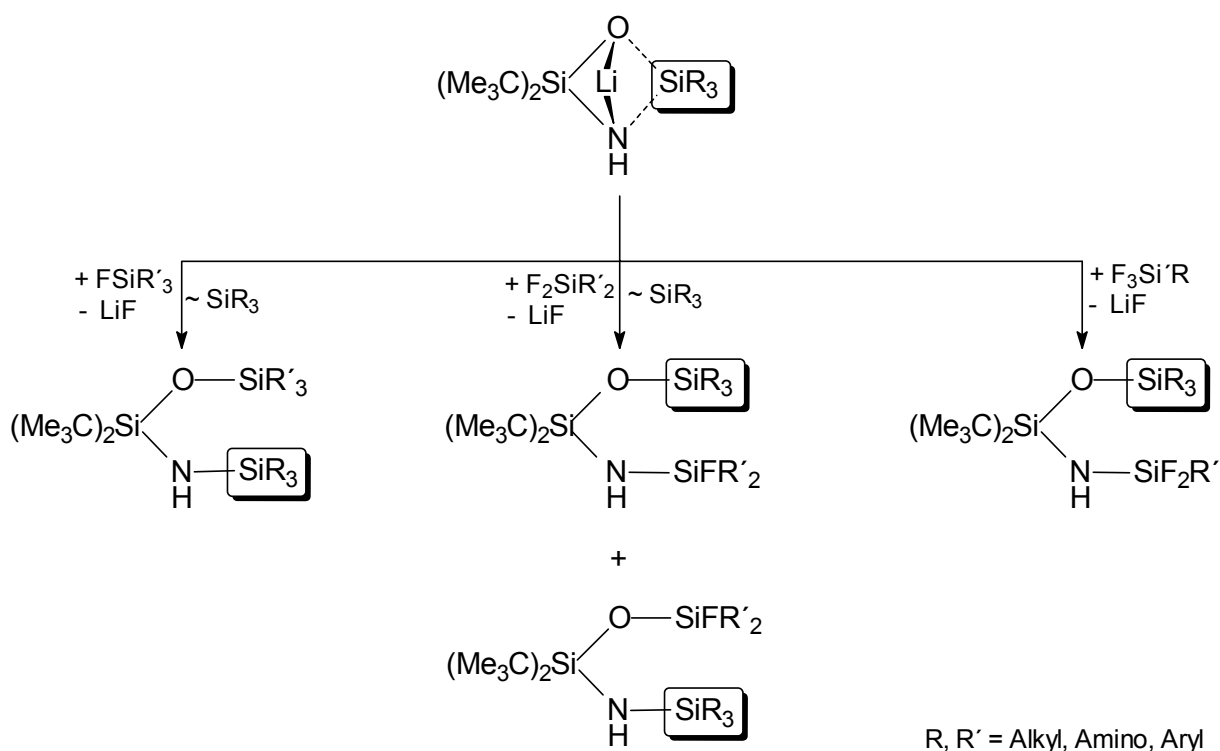


**Schema 17**

Bei der dyotropen Umlagerung tauschen zwei Silylgruppen über eine stationäre Bindung, hier die N-O-Bindung, ihren jeweiligen Bindungspartner. Während des Übergangszustandes sind die wandernden Silylgruppen formal fünfbindig.

Im Fall der Silylgruppenwanderung bei 1-Silylamino-1,3-disiloxanen lagern die Si-Gruppen über die N-Si-O-Bindungen um, also über zwei Bindungen.

Das Fazit für das Reaktionsverhalten eines lithiierten 1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-1,3-disiloxans bei Substitutionen veranschaulicht folgendes Schema:



**Schema 18**

In Abwesenheit von sterischen Zwängen (vgl. Kapitel 3.4.2) gilt bei der Zweitsubstitution folgendes:

- Während der Reaktion eines lithiierten 1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-1,3-disiloxans mit Monofluorsilanen erfolgt grundsätzlich eine 1,3-(O→N)-Silylgruppenwanderung. Die neu eingeführte Silylgruppe wird am Sauerstoffatom gebunden.
- Ist der zweite Reaktand neben dem lithiierten 1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-1,3-disiloxan ein Difluordisilan, kommt es zur Ausbildung beider möglichen Isomere.
- Eine Silylgruppenwanderung wird thermodynamisch vollständig verhindert, wenn eine Trifluorsilylgruppe mit dem lithiierten 1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-1,3-disiloxans zur Reaktion gebracht wird.

### 3.4.3.1 Kristallstruktur des 1-Bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilylamino-1,1-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans

Von den Verbindungen **34** und **35** konnten jeweils Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden, die ein thermodynamisch begründetes Ausbleiben der 1,3-(O→N)-Silylgruppenwanderung nachweisen. Beide Verbindungen kristallisieren als Monomere in *n*-Hexan. In keiner der beiden Strukturen existieren N→H- oder F→H-Donorbindungen.

In diesem Kapitel wird die Röntgenstruktur der Verbindung **34** diskutiert und im folgenden Kapitel die Struktur der Verbindung **35**. Bei Verbindung **34** ist am Sauerstoffatom des Aminosilanols eine Trimethylsilylgruppe gebunden, und am Stickstoffatom eine Bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilylgruppe.

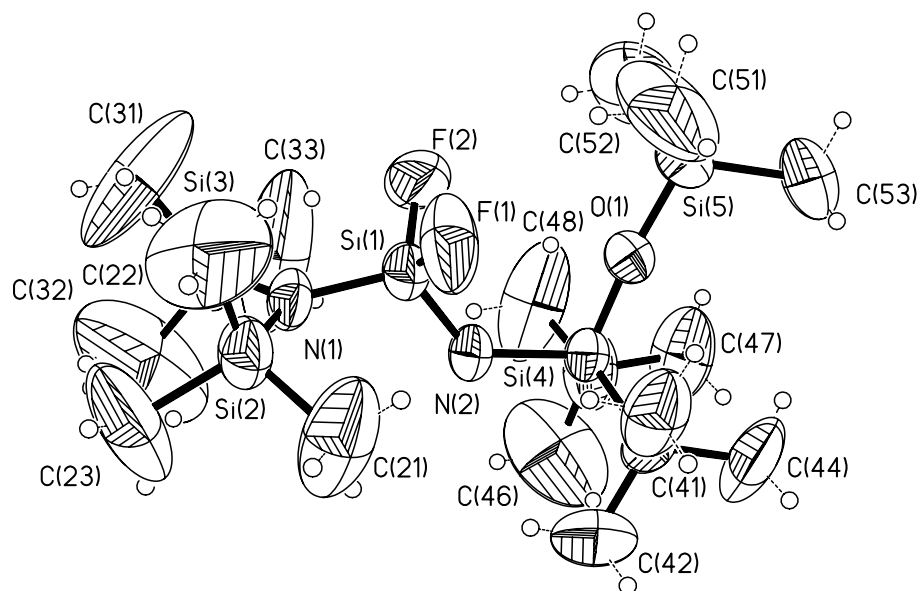


Abbildung 11: Kristallstruktur der Verbindung **34**

Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe : P2(1)/c  
 Σ Moleküle / Zelle : 4

Si(1)-F(2)	156,3(1) pm
Si(1)-N(2)	166,6(1) pm
Si(1)-N(1)	169,2(1) pm
N(2)-Si(4)	174,0(1) pm
N(1)-Si(2)	175,0(1) pm
O(1)-Si(4)	159,6(9) pm
O(1)-Si(5)	161,6(1) pm

F(2)-Si(1)-F(1)	102,1(7)°
N(1)-Si(1)-N(2)	114,6(6)°
Si(1)-N(1)-Si(3)	119,7(6)°
Si(4)-O(1)-Si(5)	172,4(5)°
O(1)-Si(4)-N(2)	107,0(4)°
Si(1)-N(1)-Si(2)	118,2(6)°
Si(3)-N(1)-Si(2)	121,9(5)°

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung **34**

An dieser Struktur lässt sich sehr gut die Si-N-Bindungsverkürzung beobachten. Es existieren drei durchschnittlich lange Si-N-Bindungen (N(2)-Si(4): 174,0 pm; N(1)-Si(2): 175,0 pm; N(1)-Si(3): 174,5 pm) und zwei verkürzte Si-N-Bindungen in Nachbarschaft zu der SiF<sub>2</sub>-Gruppierung. Die Bindungslänge zwischen Si(1) und N(1) beträgt 169,2 pm, die Si(1)-N(2)-Bindungslänge sogar nur 166,6 pm. Der Elektronenzug der elektronegativen Fluoratome verursacht diese Verkürzung.

Die Umgebung von N(1) ist mit einer Winkelsumme von 359,8° planar, das freie Elektronenpaar wirkt sich demnach nicht auf die Geometrie der Nachbaratome um das Stickstoffatom aus.

Am Si(1)-Atom werden die Tetraederwinkel nicht eingehalten. Der Winkel zwischen den beiden Fluoratomen beträgt nur 102,0°, während der Winkel zwischen N(1) und N(2) auf 114,6° geweitet ist. Extrem gestreckt ist auch der Winkel am Sauerstoffatom. Obwohl für das Sauerstoffatom Tetraederwinkel zu erwarten sind, wird hier ein Winkel von 172,4° gemessen.

### 3.4.3.2 Kristallstruktur des 1-(Difluor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)silyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans

Diese Röntgenstruktur zeigt Verbindung **35**. Am Sauerstoffatom ist eine Trimethylsilylgruppe gebunden und am Stickstoffatom eine Difluor(2,4,6-tri-*tert*-butyl)phenylsilylgruppe.

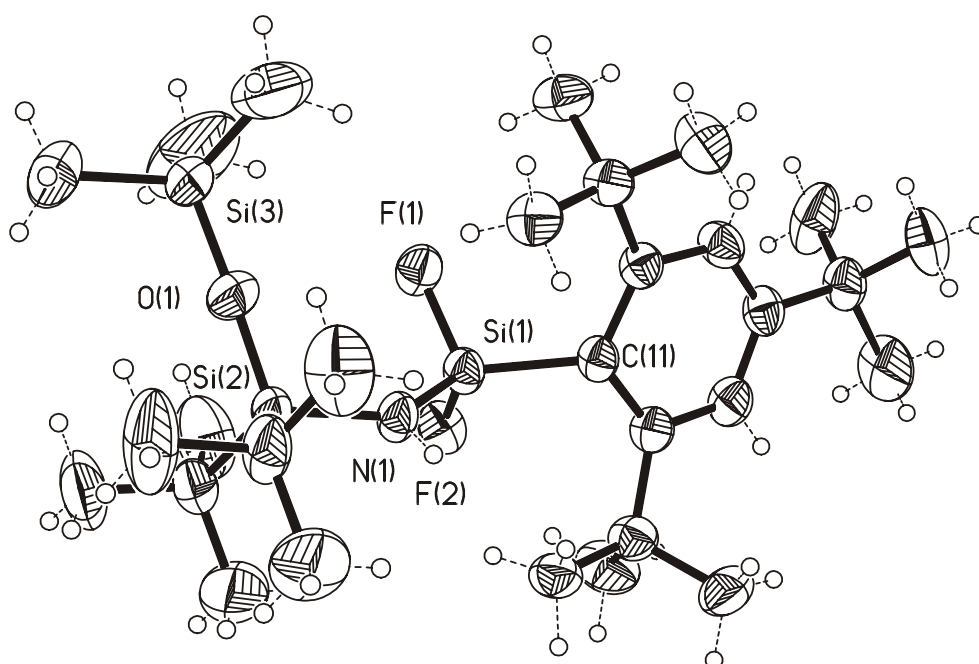


Abbildung 12: Kristallstruktur der Verbindung **35**

Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe : P2(1)/n  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 4

Si(1)-F(1)	158,6(2) pm	Si(1)-N(1)-Si(2)	135,8(2)°
Si(1)-F(2)	158,7(2) pm	Si(2)-O(1)-Si(3)	177,2(2)°
Si(1)-N(1)	168,5(2) pm	F(2)-Si(1)-F(1)	100,4(1)°
Si(1)-C(11)	186,5(3) pm	F(1)-Si(1)-N(1)	107,0(1)°
O(1)-Si(2)	160,6(2) pm	F(1)-Si(1)-C(11)	108,7(1)°
N(1)-Si(2)	173,4(2) pm	N(1)-Si(1)-C(11)	122,7(1)°

**Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung 35**

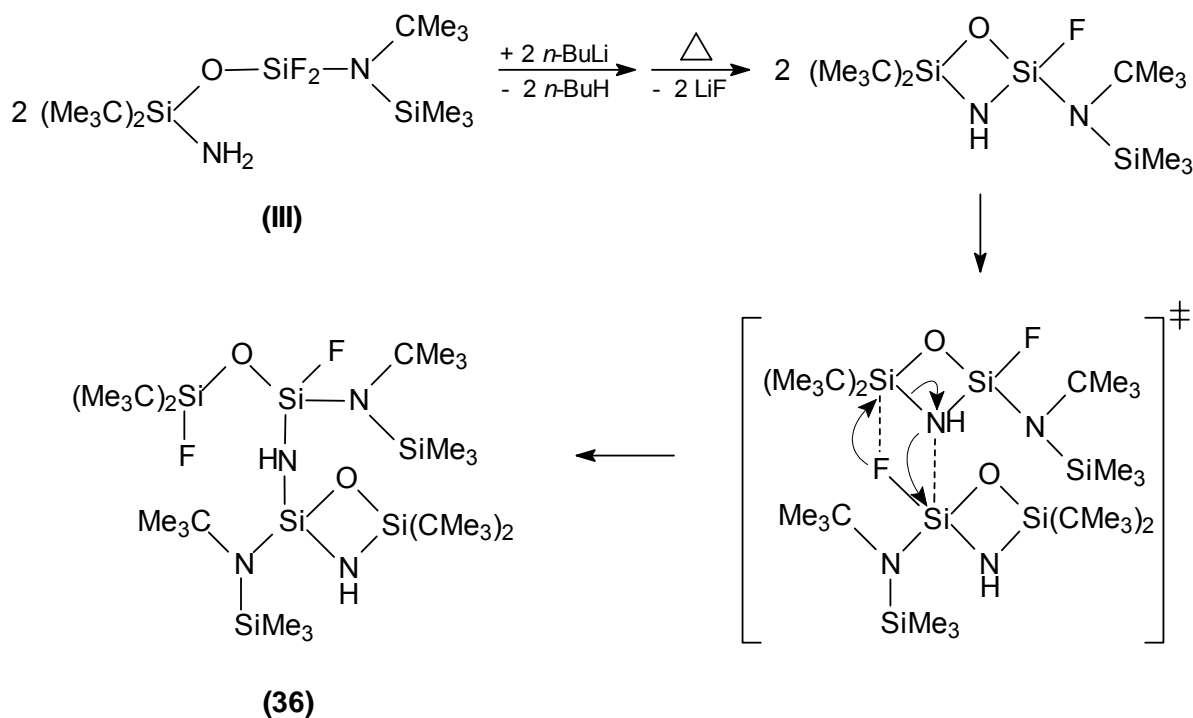
Diese Struktur zeigt sehr ähnliche Verhältnisse wie die Struktur von Verbindung **34**. Es gibt zwei unterschiedlich lange benachbarte Si-N-Bindungen. Die Si(1)-N(1)-Bindung ist mit 168,5 pm rund 5 pm kürzer als die Si(1)-N(2)-Bindung, die 173,4 pm lang ist. Auch hier ist die Verkürzung auf den Elektronenzug der beiden Fluoratome zurückzuführen.

Der F(1)-Si(1)-F(2)-Winkel beträgt nur 100,4°, während der N(1)-Si(1)-C(11)-Winkel auf 122,7° geweitet ist. Erstaunlich ist, dass der Winkel am Sauerstoffatom mit 177,2° annähernd Linearität erreicht. Diese extreme Weitung liegt an den voluminösen Gruppen der Siloxaneinheit.

#### **3.4.4 Bildung des 2-(*tert*-Butyltrimethylsilyl)amino-2-(1-(*tert*-butyltrimethylsilyl)amino-3,3-di-*tert*-butyl-1,3-difluor-disiloxan)amino-4,4-di-*tert*-butyl-1-oxa-3-aza-2,4-disilacyclobutans**

Im Anschluss an die Lithiierung des 1-Amino-3-(*tert*-butyl(trimethylsilyl))amino-3,3-difluor-1,3-disiloxans (Verbindung **III**) kommt es unter thermischer Belastung zu einer Umfluorierung. Es ist anzunehmen, dass zunächst die erwartete intramolekulare Lithiumfluoridabspaltung unter der Bildung von viergliedrigen (Si-N-Si-O)-Ringen abläuft. Anschließend greift das basische Fluoratom intermolekular ein elektropositives Siliciumatom an. Während sich eine neue Si-F-Bindung zwischen den Molekülen ausbildet, wird eine endocyclische Si-N-Bindung aufgelöst und eine neue Si-N-Bindung wird geknüpft. Dabei entsteht das 2-(*tert*-Butyltrimethylsilyl)amino-2-(1-(*tert*-butyltrimethylsilyl)amino-3,3-di-*tert*-butyl-1,3-difluor-

disiloxan)amino-4,4-di-*tert*-butyl-1-oxa-3-aza-2,4-disilacyclobutan (**36**). Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in Schema 19 aufgezeigt.



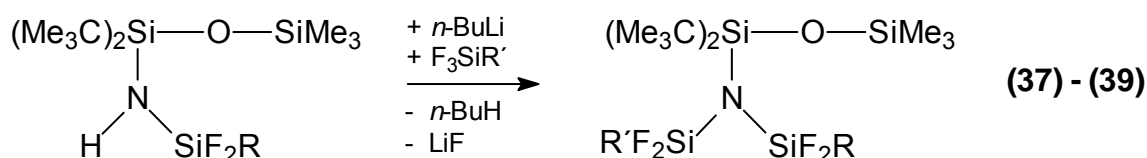
Schema 19

### 3.5 Drittsubstitution des Amino-di-*tert*-butylsilanol: Synthese von 1-Bis(silyl)amino-1,3-disiloxanen

Ein zweifach silylsubstituiertes Aminosilanol, also ein 1-Silylamino-1,3-disiloxan, besitzt an der Aminogruppe noch ein acides Wasserstoffatom. Diese NH-Funktion kann erneut z. B. durch *n*-Butyllithium metalliert werden. Einer weiteren Substitution mit einer Fluorsilylgruppe steht somit nichts im Weg.

Die experimentellen Ergebnisse ergeben, dass die dritte Silylgruppe immer direkt am Stickstoffatom gebunden wird. Eine Silylgruppenwanderung läuft nicht ab. In Substitutionsreaktionen an Silylamino-disiloxanen konnten die Produkte **37** bis **39** isoliert werden:





Gleichung 24

	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
R	Ph	CMe <sub>3</sub>	Me
R'	Ph	Me	Me

Tabelle 12: Verbindungen 37 bis 39

Bei den Verbindung **37** bis **39** sind am Stickstoffatom jeweils zwei Difluorsilylgruppen gebunden. Interessant sind die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren. Das Spektrum von Verbindung **37** zeigt zwei Triplets mit chemischen Verschiebungen von 38,13 ppm und 27,09 ppm. Die beiden Difluorphenylsilylgruppen sind dementsprechend chemisch nicht äquivalent; nur die beiden Fluoratome einer Silylgruppe haben die gleiche chemische Umgebung und koppeln mit rund 2,3 Hz zu den Fluoratomen der benachbarten Silylgruppe.

Ähnlich sieht das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von Verbindung **38** aus, es zeigt ebenfalls zwei Signale in Form von Triplets bei einer chemischen Verschiebung von 44,82 ppm und 36,31 ppm.

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von Verbindung **39** weist bei Raumtemperatur zwei verbreiterte Singulets auf (43,17 ppm und 42,33 ppm), die im Gegensatz zu Verbindung **37** nicht zu Triplets aufgelöst sind. Die beiden Fluoratome einer Silylgruppe sind chemisch äquivalent. Die zwei Difluormethylsilylgruppen am Stickstoffatom haben analog zu den Difluorphenylsilylgruppen der Verbindung **37** aufgrund einer gehinderten (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>Si-N-Bindungsrotation nicht dieselbe chemische Umgebung, und die Fluoratome der beiden Silylgruppen geben unterschiedliche Signale.

Führt man der zu messenden Probe Energie in Form von Wärme zu, wird die Rotationshinderung an der Si-N-Bindung zwischen Siloxan und Disilylamin überwunden, und die beiden Signale verschmelzen bei genügend Wärmezufuhr zu einem Signal. Dieser Effekt ist in dem <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Hochtemperatur-NMR-Messung von Verbindung **39** sichtbar:

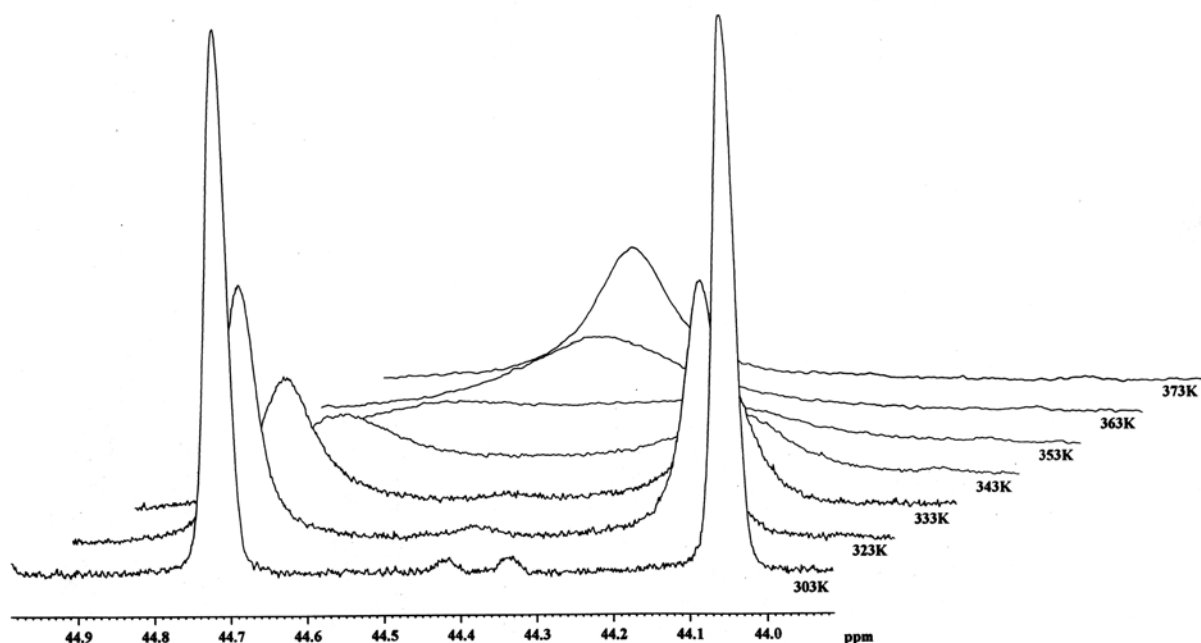


Abbildung 13: Temperaturabhängiges  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **39**

Bei einer Temperatur von 303 K zeigen sich noch zwei scharfe Signale, die sich bei steigender Temperatur immer weiter annähern. Zwischen 363 K und 373 K ist schließlich nur noch ein Peak zu messen. Die Rotationshinderung ist aufgehoben, und alle vier Fluoratome des Moleküls sind chemisch äquivalent.

Mit Hilfe der Koaleszenztemperatur (die Temperatur, die bei der Äquilibrierung der Fluoratome eintritt) kann die Rotationsbarriere nach folgender Gleichung näherungsweise berechnet werden <sup>[82]</sup>:

$$\Delta G_{T_c} = 4,57 \cdot T_c \left( 9,97 + \log \frac{T_c}{\Delta\delta} \right) \text{ [cal/mol]}$$

$T_c$  = Koaleszenztemperatur [K]

$\Delta\delta$  = Differenz der chemischen Verschiebung [Hz]

Für Verbindung **39** wird eine Rotationsbarriere von 17 kcal/mol errechnet ( $T_c = 373$  K;  $\Delta\delta = 273$  Hz).

### 3.5.1 Kristallstruktur des 1-Bis(difluorphenylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans

Von Kristallen der Verbindung **37** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

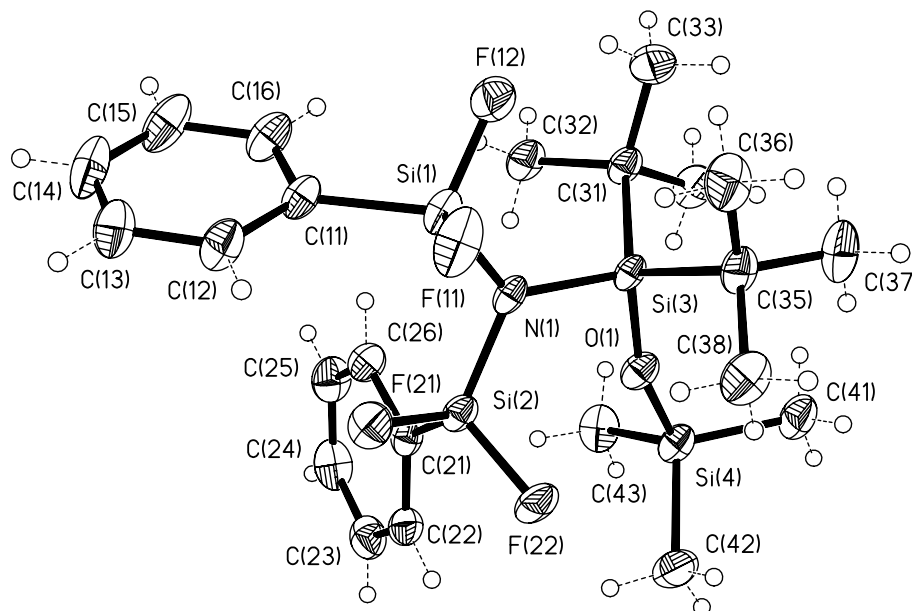


Abbildung 14: Kristallstruktur der Verbindung **37**

Kristallsystem : triklin  
 Raumgruppe : P-1  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 2

Si(1)-F(11)	157,4(2) pm	Si(2)-N(1)-Si(1)	115,6(1)°
Si(1)-N(1)	171,0(2) pm	Si(2)-N(1)-Si(3)	117,2(1)°
Si(2)-N(1)	170,4(3) pm	Si(1)-N(1)-Si(3)	126,7(1)°
Si(3)-N(1)	179,2(2) pm	Si(4)-O(1)-Si(3)	162,1(2)°
Si(3)-O(1)	164,3(2) pm	F(11)-Si(1)-F(12)	105,5(1)°

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung **37**

Das dreifach von Siliciumatomen umgebene N(1)-Atom hat eine Winkelsumme von 359,5° und ist nahezu planar. Von den drei Si-N-Bindungen des Moleküls sind zwei mit einer durchschnittlichen Länge von 170,7 pm kürzer als die dritte Si-N-Bindung, die 179,2 pm lang ist. Die Verkürzung wird durch den Elektronenzug der elektronegativen Fluoratome verursacht. Die Si-F-Bindungen sind alle etwa gleich lang, nämlich zwischen 157 pm und 158 pm.

Der Winkel am Sauerstoffatom ist geweitet und beträgt 162,1°.

### 3.5.2 Vergleich quantenchemischer Berechnungen zur Stabilität von Lithium-1-Silylamido-1,3-disiloxanen und deren isomeren Lithium-disilylamino-silanolaten

Bei der Zweitsubstitution des Aminosilanols treten stets Silylgruppenwanderungen auf, falls keine kinetischen oder thermodynamischen Zwänge vorliegen (vgl. Kapitel 3.4). Bei der Drittsubstitution hingegen konnten experimentell nie Silylgruppenwanderungen festgestellt werden.

Quantenchemische Berechnungen von verschiedenen Modellverbindungen (vgl. Diagramm 4 und 5) bestätigen diese in der Praxis erworbenen Erkenntnisse: Lithium-1-silylamido-1,3-disiloxane sind stabiler als die entsprechenden isomeren Bis(silyl)amino-silanolate<sup>[64]</sup>. Deshalb sollte der neu eingeführte Substituent am Stickstoff- und nicht am Sauerstoffatom gebunden sein.

Das folgende Diagramm 4 zeigt die beiden möglichen Isomere einer Modellverbindung, bei der sowohl der Erst- als auch der Zweitsubstituent eine Trimethylsilylgruppe ist:

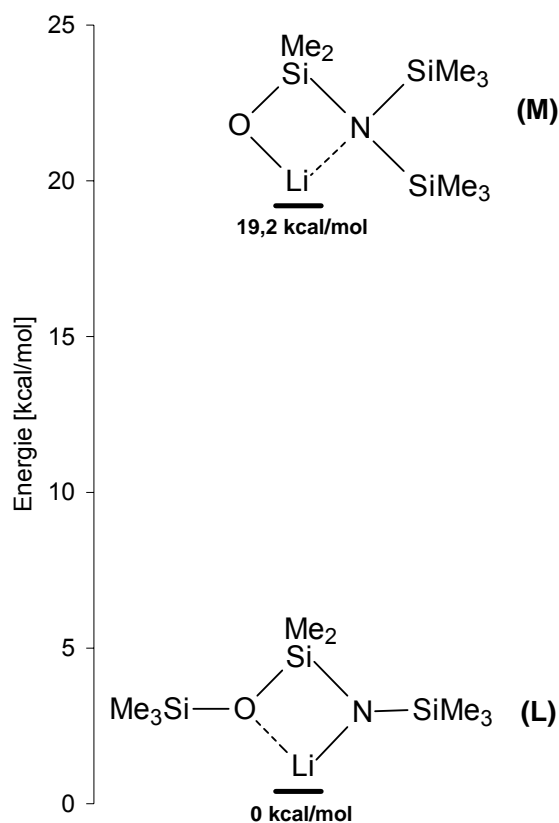


Diagramm 4: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte der Modellverbindungen L und M

Die Entstehung des Silanolats **M** setzt im Gegensatz zur Bildung des Silylamids **L** eine (O→N)-Silylguppenwanderung voraus. Das Silylamid ist um 19,2 kcal/mol energieärmer als das Silanolat.

Das Stickstoffatom des Isomers **M** hat eine nahezu planare Umgebung. Die N→Li-Koordination ist mit einer berechneten Bindungslänge von 216,5 pm nur schwach ausgeprägt. Der Li→N-Kontakt des Isomers **L** ist wesentlich stärker. Der berechnete Abstand zwischen den Atomen beträgt nur 184,1 pm.

In Lithiumsalzen von fluorhaltigen 1-Silylamino-1,3-disiloxanen koordiniert sich die harte Lewis-Säure Lithium oft an die harte Lewis-Base Fluor (vgl. Diagramm 5). Durch eine Lithiierung des 1-Difluormethylamino-1,1,3,3,3-pentamethyl-1,3-disiloxans (Modellverbindung **J**; vgl. Abbildung 10) ist theoretisch die Ausbildung von vier verschiedenen Isomeren möglich. Die möglichen Lithiumsalze der Verbindung **J** sind die Isomere **N**, **P**, **Q** und **R**. Das Isomer **O** entsteht durch die Lithiierung des 1-Trimethylsilylamino-3,3-difluor-1,1,3-trimethyl-1,3-disiloxans (Modellverbindung **K**; vgl. Abbildung 10). Das folgende Diagramm zeigt die vergleichenden Energiewerte:

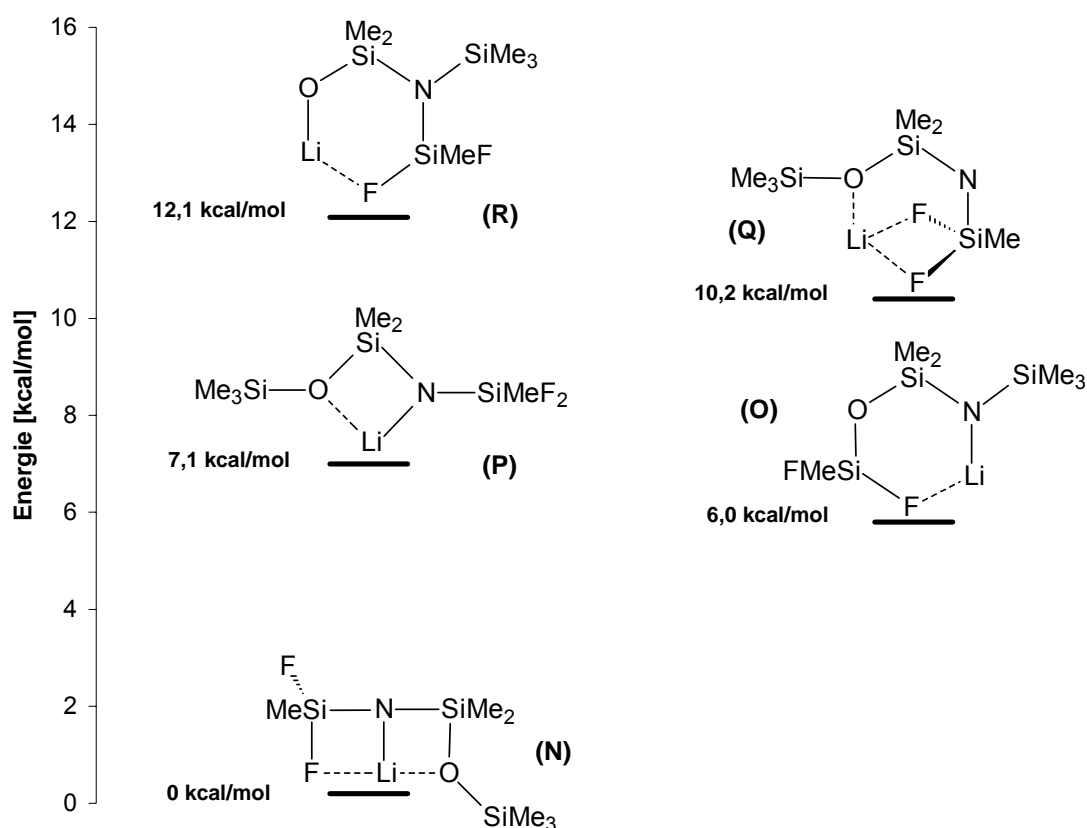


Diagramm 5: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte der Modellverbindungen **N** bis **R**

Das energiereichste Isomer **R** kann aus der Lithiierung sowohl von Modellverbindung **J** als auch von **K** hervorgehen. Das setzt im ersten Fall eine (O→N)-Trimethylsilyl- und im zweiten Fall eine (O→N)-Difluormethylsilylguppenwanderung voraus.

In dieser Isomerenreihe ist das Molekül **R** das einzige Silanolat, alle anderen Lithiumderivate sind Amide.

Das stabilste Lithiumsalz **N** bildet einen Bicyclus, indem zwei viergliedrige Ringe über die N→Li-Bindung verbunden werden. Dabei ist das Lithiumion am Stickstoffatom gebunden und zusätzlich am Fluor- und am Sauerstoffatom koordiniert.

In Isomer **O** hat das Lithiumion zum Stickstoffatom und zusätzlich zu einem Fluoratom koordinativen Kontakt.

Das Isomer **P** verliert den Li→F-Kontakt und ist so um 7,1 kcal/mol energiereicher als **N**. Anstatt einer Fluorkoordination stabilisiert ein O→Li-Kontakt das Isomer **P**.

Ein Kontakt des Lithiumions zum amidischen Stickstoff liegt in Verbindung **Q** nicht vor. Wie in dem Derivat **N** ist das Lithiumion in **Q** dreifach koordiniert. Es hat zwei Li→F-Kontakte und einen Li→O-Kontakt.

Das Lithiumion des Silanolats **R** ist mit einem Li→O- und einem Li→F-Kontakt nur zweifach koordiniert.

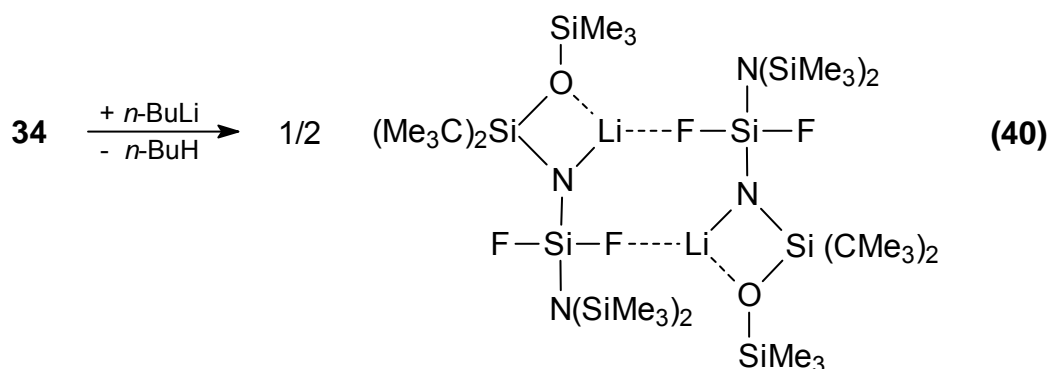
Die höheren Stabilitäten der Lithiumamide im Gegensatz zu den Lithiumsilanolaten legen die Vermutung nahe, dass der dritte Silylsubstituent bevorzugt am Stickstoffatom binden sollte. Experimente bestätigen dies.

Zusätzlich zu den quantenchemischen Berechnungen gelang es, einige Lithiumsalze von 1-Silylamino-1,3-disiloxanen zu kristallisieren und sie anschließend röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. Durch die Aufklärung der Strukturen von Lithiumsalzen ist es möglich, fundierte Aussagen über ein weiteres Reaktionsverhalten zu machen.

### 3.5.3 Kristallstruktur des Lithium-1-difluor(bis(trimethylsilyl)amino)silylamido-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans

Die Lithiumderivat der Verbindung **34**, nämlich Lithium-1-difluor(bis(trimethylsilyl)amino)silylamido-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (**40**) entspricht dem Isomerentyp **N** aus Diagramm 5. Allerdings wurden die Modellverbindungen als Einzelmoleküle in der Gasphase berechnet, während Verbindung **40** als Dimer isoliert wird. Im Dimer liegen zwar die gleichen koordinativen Bindungen vor, jedoch findet sich statt einer intra- eine intermolekulare F→Li-Koordination.

Das Lithiumion bildet mit den Elementen Stickstoff, Silicium und Sauerstoff viergliedrige Ringe. Diese beiden Ringe des Dimers werden durch einen achtgliedrigen (F-Si-N-Li)<sub>2</sub>-Ring zu einem Tricyclus verbunden.



Gleichung 25

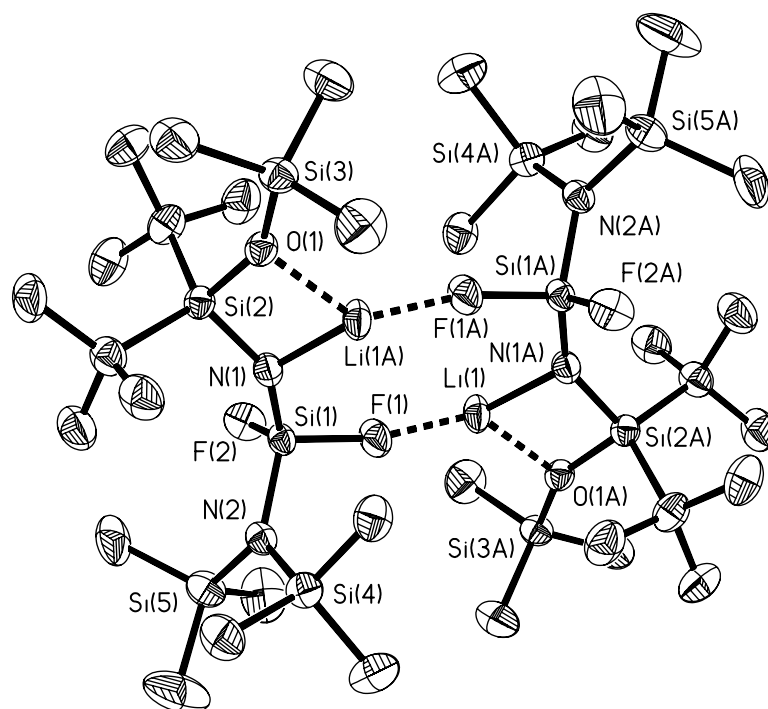


Abbildung 15: Kristallstruktur der Verbindung 40

Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe : P2(1)/c  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 2

Si(1)-F(2)	159,3(2) pm	Si(3)-O(1)-Si(2)	153,0(2)°
Si(1)-F(1)	164,7(3) pm	Si(3)-O(1)-Li(1A)	119,6(3)°
Si(1)-N(1)	160,9(3) pm	Si(2)-O(1)-Li(1A)	87,4(2)°
Si(1)-N(2)	171,1(3) pm	Si(1)-N(1)-Si(2)	145,8(2)°
Si(2)-N(1)	167,2(3) pm	Si(1)-F(1)-Li(1)	165,6(2)°
Si(2)-O(1)	168,7(3) pm	Si(1)-N(1)-Li(1A)	123,9(3)°
Si(3)-O(1)	164,3(3) pm	Si(2)-N(1)-Li(1A)	90,1(2)°
Li(1)-F(1)	181,8(8) pm	F(1)-Li(1)-O(1A)	131,4(4)°
Li(1)-N(1A)	193,2(8) pm	N(1A)-Li(1)-O(1A)	82,0(3)°
Li(1)-O(1A)	200,0(7) pm	F(1)-Li(1)-Si(2A)	154,3(4)°

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung 40

Die Kristallstruktur zeigt einige interessante Unregelmäßigkeiten. Beispielsweise ist die Si(1)-F(1)-Bindung mit 164,7 pm um 5,4 pm länger die Si(1)-F(2)-Bindung mit einer Bindungslänge von 159,3 pm. Diese Streckung ist auf den F→Li-Kontakt zurückzuführen.

Auch die Si-N-Bindungen unterscheiden sich stark in ihrer Länge. Die Si(1)-N(2)-Bindung entspricht mit einer Länge von 171,1 pm einer normalen



Aminosilanbindungslänge. Im Gegensatz dazu liegt die Bindung zwischen Si(1) und N(1) mit nur 160,9 pm Länge im Bereich einer Iminosilanbindungslänge, also im Bereich einer Si-N-Doppelbindung.

Erwähnenswert ist auch der mit 181,8 pm extrem kurze F→Li-Kontakt. Er ist kürzer und stabiler als der O→Li- oder der N→Li-Kontakt. In einem reinen LiF-Kristall beträgt der Abstand der einzelnen Atome zueinander 200,0 pm. Diese Tatsache belegt, dass der F→Li-Kontakt in Verbindung **34** kovalente Anteile aufweist.

Die Si(2)-O(1)-Bindungslänge ist mit 168,7 pm überdurchschnittlich lang, was auf den O→Li-Kontakt zurückgeführt werden kann.

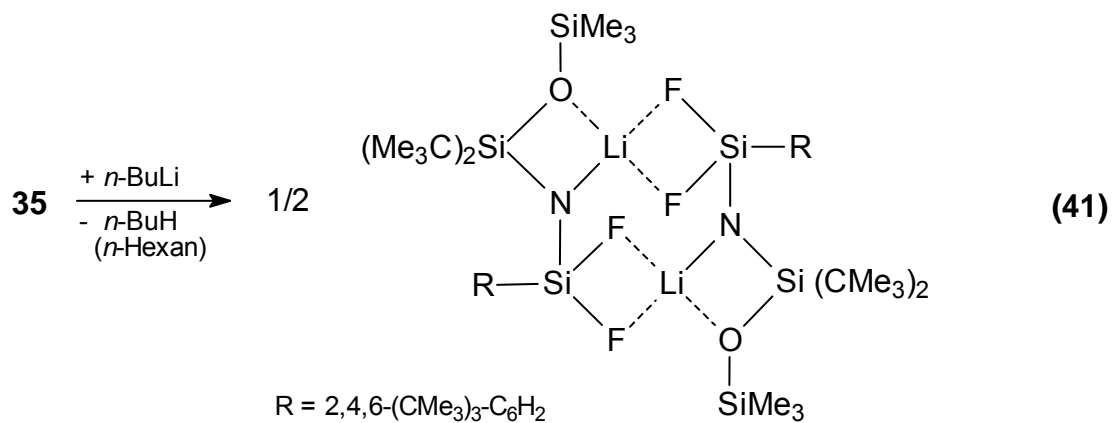
Gewöhnlich sättigt das Lithiumkation in Salzen seine Koordinationssphäre über vier basische Atome ab. Das Besondere an diesem Salz ist, dass das Lithiumion nur über ein Stickstoff-, ein Sauerstoff- und ein Fluoratom, also nur dreifach koordiniert ist. Es hat eine Winkelsumme von 349,7°.

#### **3.5.4 Lösungsmittelabhängige Kristallstrukturen des Lithium-1-difluor-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)silylamido-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans**

Von dem Lithiumsalz des 1-Difluor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)silylamino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxans (**35**) konnten sowohl aus *n*-Hexan als auch aus THF röntgentaugliche Kristalle isoliert werden. Abhängig von der Wahl des Lösungsmittels kristallisiert das Lithiumderivat als Dimer (Verbindung **41**) oder als Monomer (Verbindung **42**).

### 3.5.4.1 Kristallisation aus *n*-Hexan

Aus unpolarem, nicht koordinierendem *n*-Hexan wird das dimere Lithiumsalz **41** isoliert.



Gleichung 26

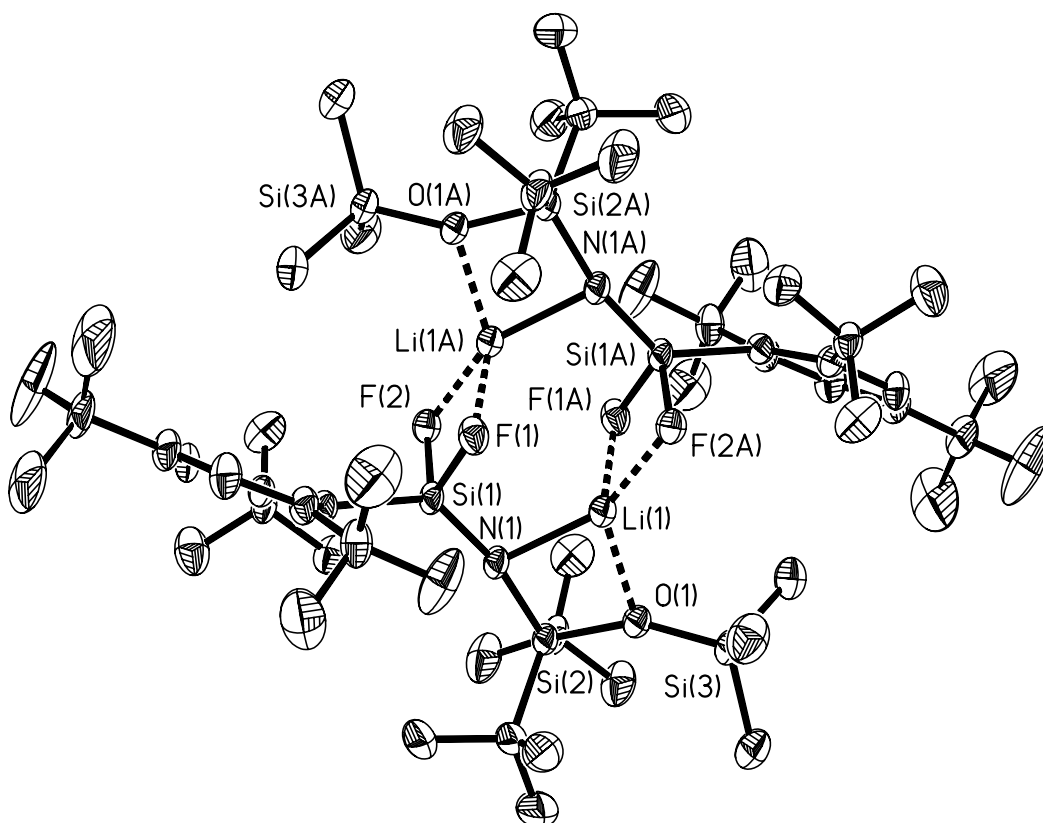


Abbildung 16: Kristallstruktur der Verbindung **41**

Kristallsystem : triklin  
 Raumgruppe : P-1  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 1

Si(1)-N(1)	160,7(3) pm	F(2)-Si(1)-F(1)	89,1(1)°
Si(1)-F(1)	164,8(2) pm	N(1)-Si(1)-C(11)	132,6(1)°
Si(1)-Li(1A)	282,8(6) pm	Si(1)-F(1)-Li(1A)	101,0(2)°
F(1)-Li(1A)	200,6(6) pm	Si(3)-O(1)-Si(2)	153,6(2)°
O(1)-Si(2)	168,7(3) pm	Si(1)-N(1)-Si(2)	167,6(2)°
N(1)-Li(1)	204,5(6) pm	Si(1)-N(1)-Li(1)	104,0(2)°
Li(1)-Si(2)	260,2(6) pm	F(1A)-Li(1)-F(2A)	69,6(2)°

**Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung 41**

Eine solche Struktur eines Lithiumsalzes war bisher unbekannt. Das Lithiumion hat in dem Molekül nicht nur zu einem der beiden Fluoratome Kontakt wie in Verbindung **40**, sondern zu beiden. Das Lithiumion ist durch die beiden Fluoratome, ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom vierfach koordiniert und bildet mit zwei viergliedrigen Ringen, nämlich einem (O-Si-N-Li)- und einem (F-Si-F-Li)-Ring, einen bisher einzigartigen Spirocyclus. Beide Spirocyclen des Dimers werden durch einen achtgliedrigen (N-Si-F-Li)<sub>2</sub>-Ring zu einem Pentacyclus verbunden.

Die Si(1)-N(1)-Bindungslänge ist durch den Elektronenzug der beiden Fluoratome stark verkürzt und liegt nur bei 160,7 pm.

Der Winkel am N(1)-Atom zwischen Si(1) und Si(2) ist mit 167,6° stark geweitet. Die Winkelsumme am N(1) beträgt 359,7° und die koordinative Bindung zum Lithiumion ist 204,5 pm lang.

Die Winkel in den viergliedrigen SiF<sub>2</sub>Li-Ringen sind ebenfalls bemerkenswert. Der F(1A)-Li(1)-F(2A)-Winkel ist nur 69,6° und somit wesentlich kleiner als der zu erwartende Tetraeder-Winkel.

Folgender Van-der-Waals-Plot zeigt, dass sich gerade die elektropositivsten Elemente der Verbindung, nämlich Lithium und Silicium, mit ihren Elektronenhüllen (Van-der-Waals-Radien) teilweise überschneiden. Selbst die beiden Lithiumkationen überlappen miteinander. Das ist sehr ungewöhnlich. Die sterische Überladung des Moleküls ist eine mögliche Erklärung dafür.

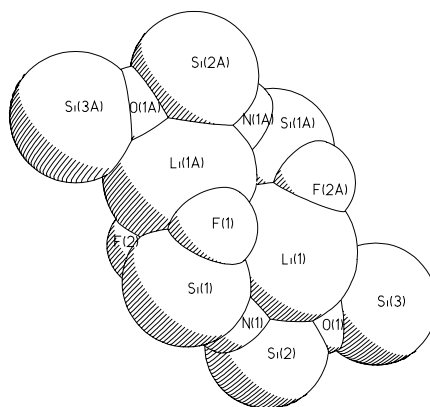


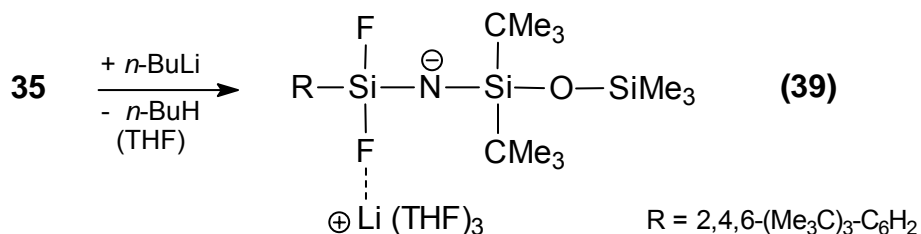
Abbildung 17: Van-der-Waals-Plot der Verbindung 41

Das Lithiumsalz liegt nicht nur im Kristallgitter als Dimer vor, sondern auch in Lösung. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 57,12 ppm. Das  $^{19}\text{F}$ -Signal spaltet als Quartett mit gleichen Intensitäten auf. Die Regel zur Spinmultiplizität lautet:  $M = (2N \cdot I) + 1$ , wobei M für die Signalform, N für die Anzahl der äquivalenten Kerne und I für den Spin steht. Da die Fluoratome zu dem Lithiumion mit einem Spin von  $3/2$  koppeln, kommt es zur Ausbildung des charakteristischen Quartetts. Die  $^1J_{\text{FLi}}$ -Kopplung beträgt 32,1 Hz.

Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum zeigt sich die gleiche  $^1J_{\text{LiF}}$ -Kopplung von 32,1 Hz. Hier spaltet das Signal zu einem Triplett mit den Intensitäten 1:2:1 auf, da das Lithiumion zu zwei Fluoratomen mit einem Spin von  $1/2$  koppelt.

### 3.5.4.2 Kristallisation aus THF

THF ist ein basisches, koordinierendes Lösungsmittel. Durch die dreifache THF-Koordination kristallisiert das Lithiumderivat von **35** in seiner monomeren Form (**42**).



Gleichung 27

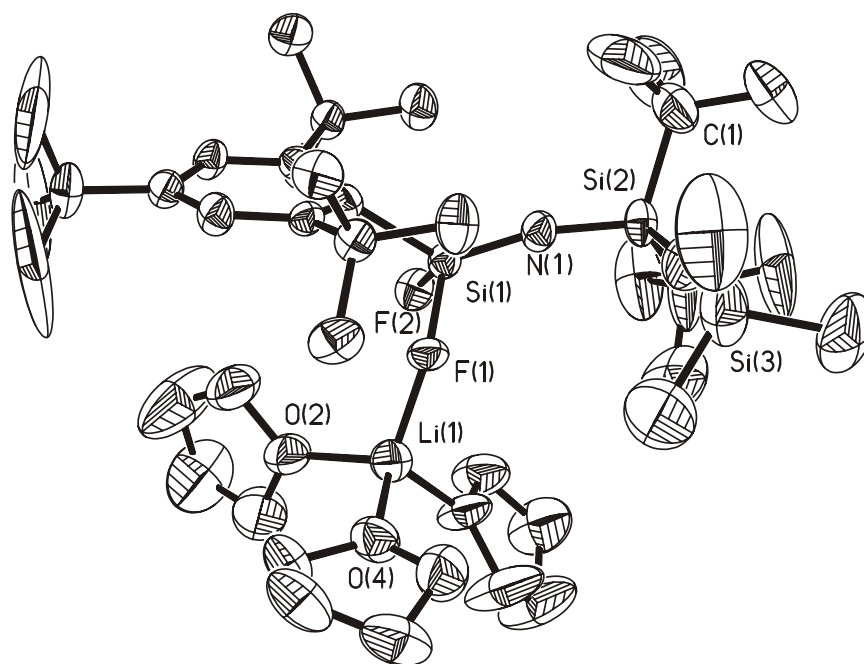


Abbildung 18: Kristallstruktur der Verbindung 42

Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe : P2(1)/c  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 4

Si(1)-N(1)	157,9(4) pm	N(1)-Si(1)-F(1)	113,5(2)°
Si(1)-F(2)	162,0(3) pm	F(2)-Si(1)-F(1)	94,9(2)°
Si(1)-F(1)	165,9(4) pm	N(1)-Si(1)-C(11)	127,7(2)°
F(1)-Li(1)	186,6(1) pm	Si(1)-F(1)-Li(1)	139,7(4)°
O(1)-Si(3)	159,6(6) pm	Si(3)-O(1)-Si(2)	172,6(4)°
O(1)-Si(2)	165,3(5) pm	N(1)-Si(2)-O(1)	112,9(2)°
N(1)-Si(2)	163,2(4) pm	Si(1)-N(1)-Si(2)	167,2(3)°

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung 42

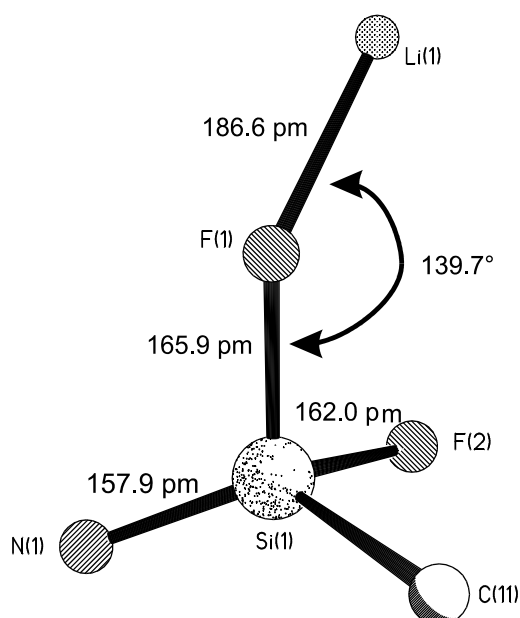
Der Kontakt zwischen dem Lithiumion und dem Stickstoffatom ist komplett gelöst. Das Lithiumkation ist an die härtere Lewis-Base Fluor gewandert und sättigt seine Koordinationssphäre über dieses Fluoratom und drei THF-Moleküle ab. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum erscheint nur ein Signal bei 55,18 pm, obwohl die beiden Fluoratome aufgrund der Lithiumkoordination eine unterschiedliche chemische Umgebung haben sollten. Begründet wird das durch ein rasches Fluktuieren des Lithiumkations zwischen den beiden Fluoratomen in Lösung.

Die Besonderheit dieses Salzes ist die extrem kurze Si(1)-N(1)-Bindung. Die Bindung ist nur 157,9 pm lang und liegt damit zweifellos im Bereich einer Si-N-Doppelbindung. Si-N-Doppelbindungsabstände zweier bislang geröntgter Iminosilane betragen 157,2<sup>[83]</sup> und 156,8 pm<sup>[50]</sup>.

Mit knapp 158 pm Länge ist die in Verbindung **42** gemessene Si-N-Bindung die kürzeste Si-N-Bindung, die bisher bei vierfach koordiniertem Silicium gefunden wurde.

Insofern kann das Molekül nicht ausschließlich als Lithiumsalz eines Silylamino-disiloxans betrachtet werden, denn es weist vielmehr bestimmte Charakteristika eines Lithiumfluorid-Iminosilan-Adduktes auf.

Folgender Ausschnitt aus der Kristallstruktur verdeutlicht das:



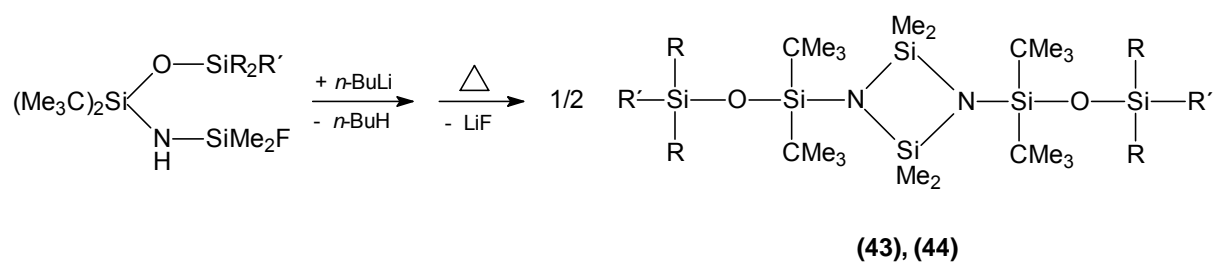
**Abbildung 19: Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **42****

Die Si(1)-F(1)-Bindung ist durch den benachbarten kurzen F(1)→Li-Kontakt von 186,6 pm um rund 4 pm länger als die Si(1)-F(2)-Bindung.

Die Winkelsumme am Si(1)-Atom beträgt in der Ebene, die von den Atomen N(1), F(2) und C(11) aufgespannt wird, 343,1°. Diese Winkelsumme spricht genauso für das Vorhandensein einer Si-N-Doppelbindung wie der typische Iminwinkel von 167,2° am Stickstoffatom.

### 3.6 Bildung von Cyclodisilazanen aus Lithium-1-fluorsilylamido-1,3-disiloxanen

Die Lithiumsalze von 1-Fluorsilylamino-1,3-disiloxanen reagieren bei thermischer Belastung unter Lithiumfluoridabspaltung. Auf diesem Weg entstehen Cyclodisilazane:



Gleichung 28

	R	R'
<b>43</b>	N(CHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	F
<b>44</b>	Me	Me

Tabelle 17: Verbindungen 43 und 44

#### 3.6.1 Kristallstruktur des 1,3-Bis(1,1-di-*tert*-butyl-3-fluor-3,3-bis(di-*iso*-propyl)amino)-1,3-disiloxan-2,2,4,4-tetramethyl-2,4-cyclodisilazans

Von Verbindung **43** konnten aus *n*-Hexan Kristalle gewonnen werden, die anschließend röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

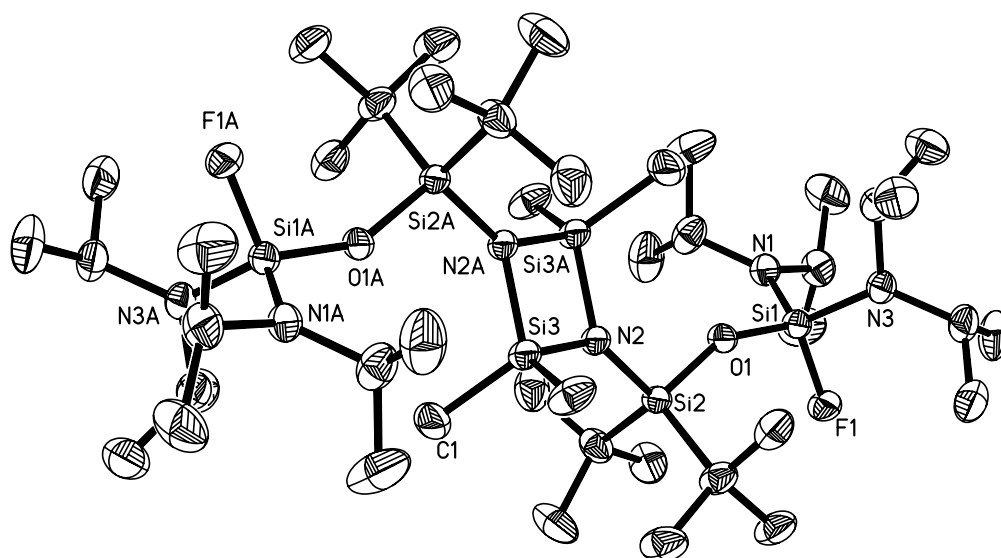


Abbildung 20: Kristallstruktur der Verbindung 43

Kristallsystem : triklin  
 Raumgruppe : P-1  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 1

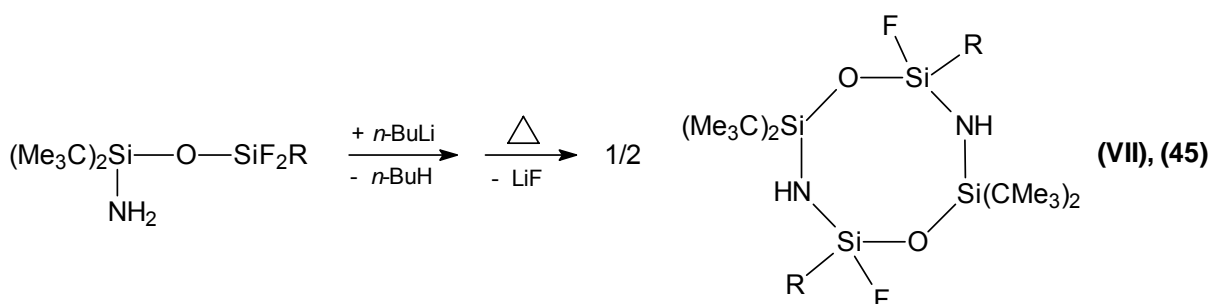
Si(1)-F(1)	159,4(2) pm	O(1)-Si(2)-N(2)	107,2(9)°
Si(1)-O(1)	162,4(2) pm	N(2)-Si(3)-N(2A)	90,5(9)°
Si(1)-N(3)	170,1(2) pm	Si(1)-O(1)-Si(2)	150,7(1)°
Si(2)-N(2)	173,4(2) pm	Si(2)-N(2)-Si(3)	138,3(1)°
Si(3)-N(2)	175,1(2) pm	Si(2)-N(2)-Si(3A)	132,2(1)°
Si(3)-Si(3A)	246,6(2) pm	Si(3)-N(2)-Si(3A)	89,6(9)°

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung 43

Die Bindungen im viergliedrigen Si-N-Ring sind mit rund 175,1 pm etwas länger als die exocyclischen Si-N-Bindungen, die zwischen 170,1 und 173,4 pm lang sind. Die Ringinnenwinkel sind an den Stickstoffatomen etwas kleiner und an den Siliciumatomen etwas größer als 90°. Die Stickstoffatome des Rings haben eine planare Geometrie, und die Winkel an den Sauerstoffatomen sind auf 150,7° geweitet. Wie die meisten Cyclodisilazane ist auch dieser (SiN)<sub>2</sub>-Vierring planar.

### 3.7 Darstellung achthgliedriger (SiOSiN)<sub>2</sub>-Ringe

Bei der LiF-Eliminierung von lithiierten 1-Amino-3-fluor-1,3-disiloxanen entstehen außer bei extrem sterisch anspruchsvoller Substitution<sup>[58]</sup> 1,5-Dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctane:



#### Gleichung 29

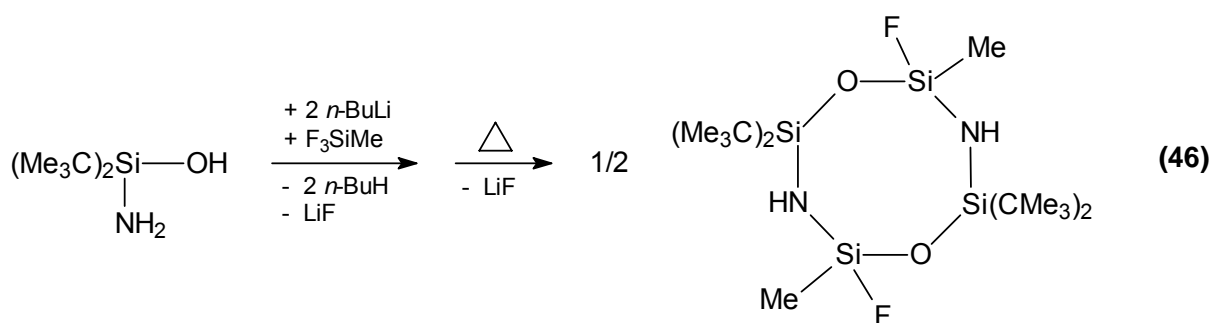
	<b>VII</b> <sup>[13]</sup>	<b>45</b>
R	CMe <sub>3</sub>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

**Tabelle 19:** Verbindungen VII und 45



Solche achtgliedrigen Systeme sind auch auf einem anderen Reaktionsweg herstellbar. Beispielsweise ist es ohne Zwischenschritt möglich, durch die zweifache Metallierung des Amino-di-*tert*-butylsilanols mit *n*-Butyllithium und der anschließenden Umsetzung mit Trifluormethylsilan 2,2,6,6-Tetra-*tert*-butyl-4,8-difluor-4,8-dimethyl-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (**46**) darzustellen (vgl. Gleichung 30).

Allerdings ist die Ausbeute bei dieser Reaktion wesentlich geringer als bei der zweistufigen Darstellungsmethode, die in Gleichung 29 gezeigt wurde.



### Gleichung 30

Die achtgliedrigen  $(\text{SiOSiNH})_2$ -Ringe können sowohl in *cis*- als auch in *trans*-Konformation vorliegen. Bei der *cis*-Form weisen die beiden Fluoratome bzw. die beiden Methylgruppen zur gleichen Seite der Ringebene, bei der *trans*-Form zeigen sie in entgegengesetzte Richtungen.

Keine der Verbindung **VII**, **45** und **46** konnte isomerenrein isoliert werden. Die folgende Tabelle zeigt, in welchen *cis/trans*-Verhältnissen die jeweiligen Verbindungen in Lösung vorliegen.

	<b>VII</b>	<b>45</b>	<b>46</b>
<i>cis</i> -Isomer	40 %	> 95 %	45 %
<i>trans</i> -Isomer	60 %	< 5 %	55 %

**Tabelle 20:** Prozentuale Zusammensetzung zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren der Verbindungen **VII**, **45** und **46**

Bei Ringen, die keinen sterischen Zwängen unterliegen, ist die Ausbildung von Isomergemischen im Verhältnis 50:50 zu erwarten; bei Verbindung **VII** und **46** ist das annähernd gegeben. Erstaunlich ist allerdings die Isomerenverteilung der

Verbindung **45**. Trotz der zwei voluminösen Bis(trimethylsilyl)aminogruppen liegt das Molekül zu über 95 % als *cis*-Isomer vor.

### 3.7.1 Kristallstruktur des 2,2,6,6-Tetra-*tert*-butyl-4,8-difluor-4,8-dimethyl-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctans

Von Verbindung **46** konnten aus *n*-Hexan Einkristalle isoliert werden, die kristallographisch untersucht wurden.

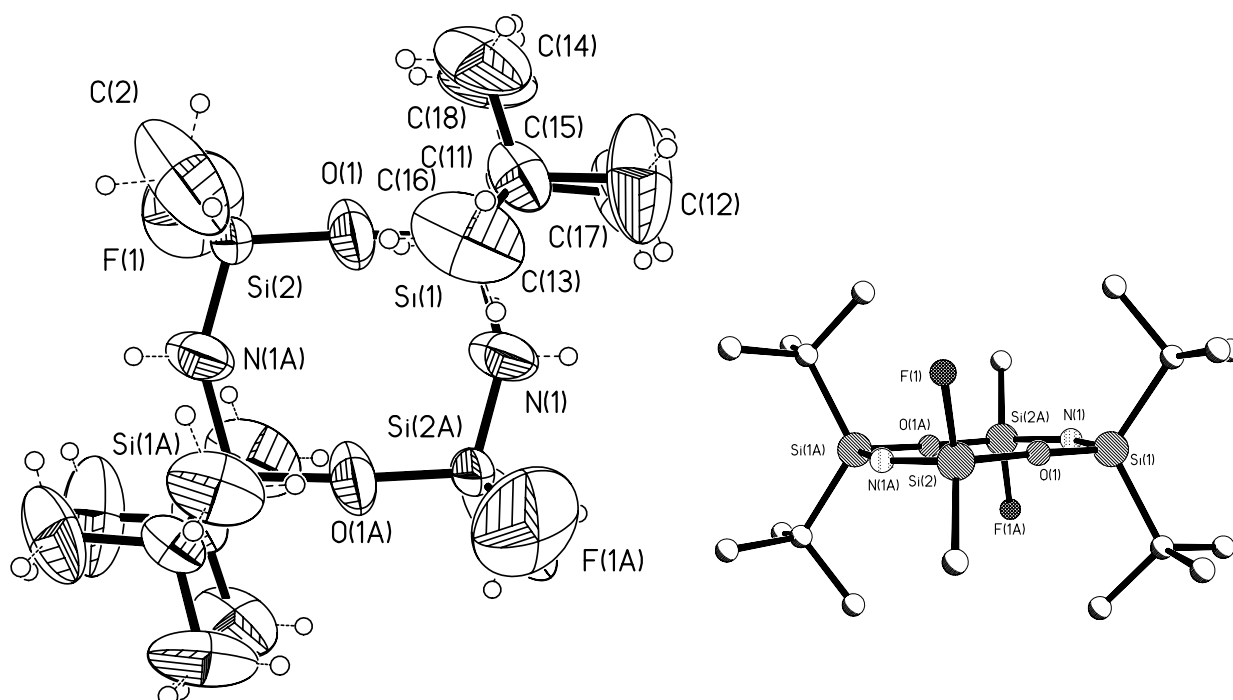


Abbildung 21: Kristallstruktur der Verbindung **46** (*trans*-Konformer), Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts)

Kristallsystem : triklin  
Raumgruppe : P-1  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 1

Si(1)-O(1)	160,1(4) pm
Si(1)-N(1)	166,1(5) pm
Si(2)-N(1A)	160,7(4) pm
Si(1)-C(15)	188,7(5) pm
Si(2)-F(1)	165,9(6) pm
Si(2)-C(2)	173,3(7) pm

O(1)-Si(1)-N(1)	106,0(3)°
O(1)-Si(1)-C(11)	109,7(3)°
O(1)-Si(2)-N(1A)	108,2(3)°
O(1)-Si(2)-F(1)	109,1(4)°
Si(2)-O(1)-Si(1)	175,3(4)°
Si(2A)-N(1)-Si(1)	149,5(4)°

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung **46**

Wie die meisten achtgliedrigen (SiOSiN)<sub>2</sub>-Ringe ist auch dieser fast planar. An den Sauerstoffatomen wird mit einem Winkel von 174,3° nahezu Linearität erreicht. Auch die Winkel an den Stickstoffatomen sind mit 149,5° stark gestreckt, während die Winkel an den Siliciumatomen nur 106,0° betragen.

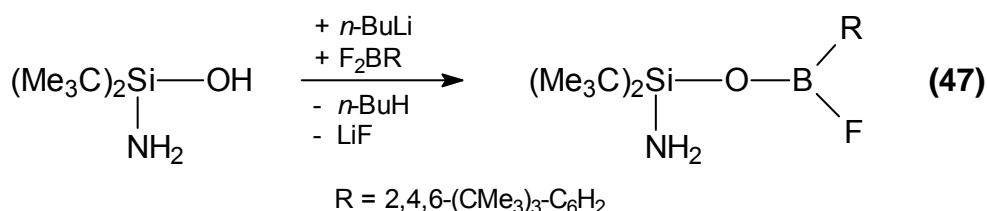
Bemerkenswert an Verbindung **46** ist ebenfalls, dass die Si-N-Bindungslängen fast ebenso kurz wie die Si-O-Bindungen sind. Die Si(2)-N(1A)-Bindung beträgt beispielsweise nur 160,7 pm.

Die Silicium-Kohlenstoff-Bindungslängen sind in diesem Molekül sehr unterschiedlich. Die Bindungen zu den *tert*-Butylgruppen sind aufgrund des sterischen Effektes der drei Methylgruppen über 188 pm lang, während sie zu den Methylgruppen mit etwa 173 pm rund 15 pm kürzer sind. Zurückzuführen ist das auch auf den elektronenziehenden Effekt des Fluoratoms in direkter Nachbarschaft zu der Methylgruppe.

### 3.8 Reaktionen des Amino-di-*tert*-butylsilanols mit Borverbindungen

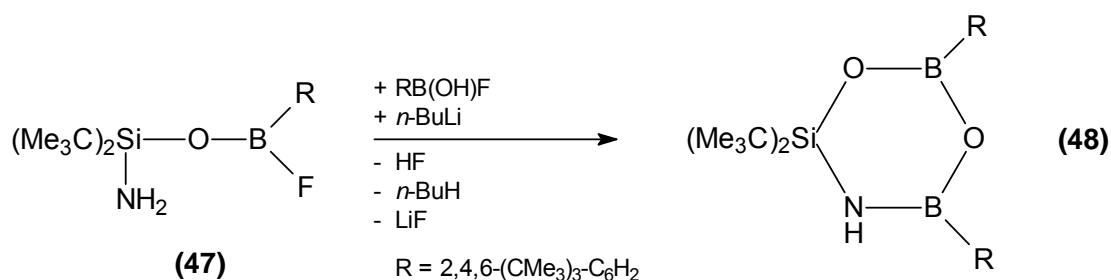
In den vorangegangenen Kapiteln wurden ausschließlich Reaktionen des Amino-di-*tert*-butylsilanols mit Halogensilanen und die jeweiligen Folgereaktionen vorgestellt. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie in der Reaktion mit Hauptgruppenelementverbindungen Heteroatome in die O-Si-N-Kette eingebaut werden können.

In der Reaktion von lithiiertem Aminosilanol mit Difluor(2,4,6-tri-*tert*-butyl)phenylboran entsteht als Hauptprodukt die Verbindung **47**:



#### Gleichung 31

Über einen nicht genau geklärten Mechanismus entsteht als Nebenprodukt, mit einem Anteil von 8 %, die Verbindung **48**:

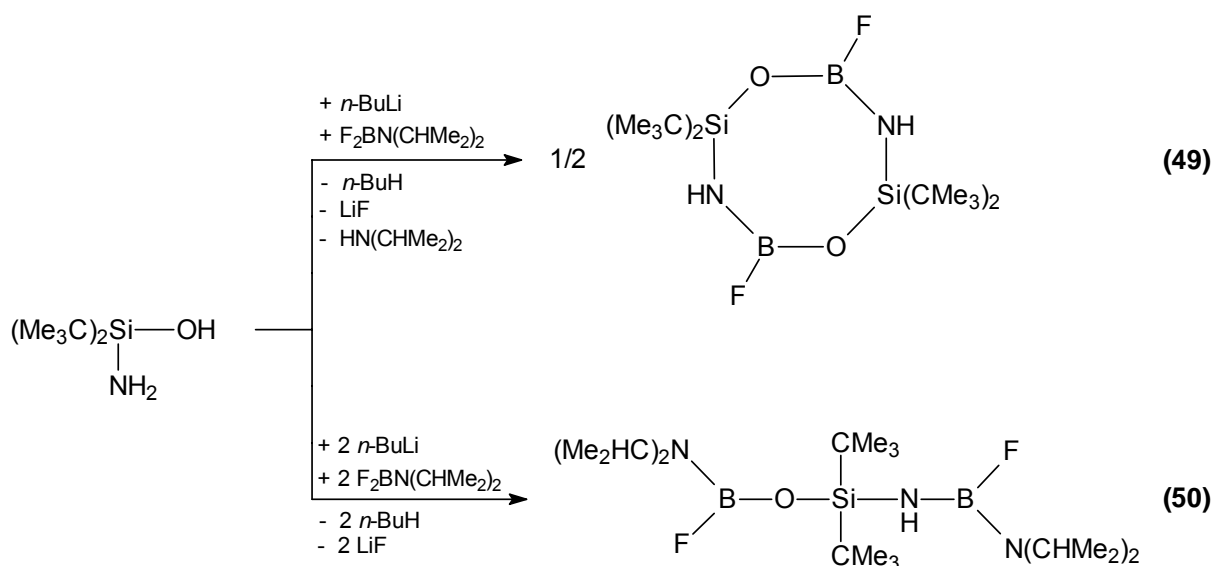


## Gleichung 32

Eine teilweise Hydrolyse des Difluorborans ist eine mögliche Erklärung für die Bildung des Nebenproduktes **48**. Unter HF-Abspaltung reagiert ein Molekül Fluorhydroxi(2,4,6-tri-*tert*-butyl)phenylboran mit der Verbindung **47**. Nicht abreagiertes *n*-Butyllithium metalliert die Aminofunktion und unter intramolekularer LiF-Eliminierung kommt es zum Ringschluss.

Die Verbindung **48** fällt als kristalliner Feststoff an, doch durch Fehlordnungen im Kristall konnte keine endgültige Röntgenstrukturanalyse erstellt werden.

Die Verbindung **49** und **50** entstehen in der Reaktion des ein- oder zweifach lithiierten Aminosilanols mit Di-*iso*-propylamino-difluorboran.



## Schema 20

In der Reaktion von Lithium-amino-di-*tert*-butylsilanolat mit dem Difluorboran wird Di-*iso*-propylamin als gute Abgangsgruppe abgespalten und es kommt durch den Ringschluss zur Bildung von Verbindung **49**. Das eigentlich zu erwartende Produkt

Amino(di-*iso*-propylamino-fluor)boroxi-di-*tert*-butylsilan ist auf diesem Weg nicht isolierbar.

Metalliert man am Aminosilanol sowohl die Hydroxi- als auch die Aminogruppe, erhält man das gewünschte, gegen Aminabspaltung stabile, Produkt **50**.

### 3.8.1 Kristallstruktur des 4,4,8,8-Tetra-*tert*-butyl-2,6-difluor-1,5-dioxa-3,6-diaza-4,8-disila-2,6-diboracyclooctans

Von Verbindung **49** konnten aus *n*-Hexan Einkristalle isoliert werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

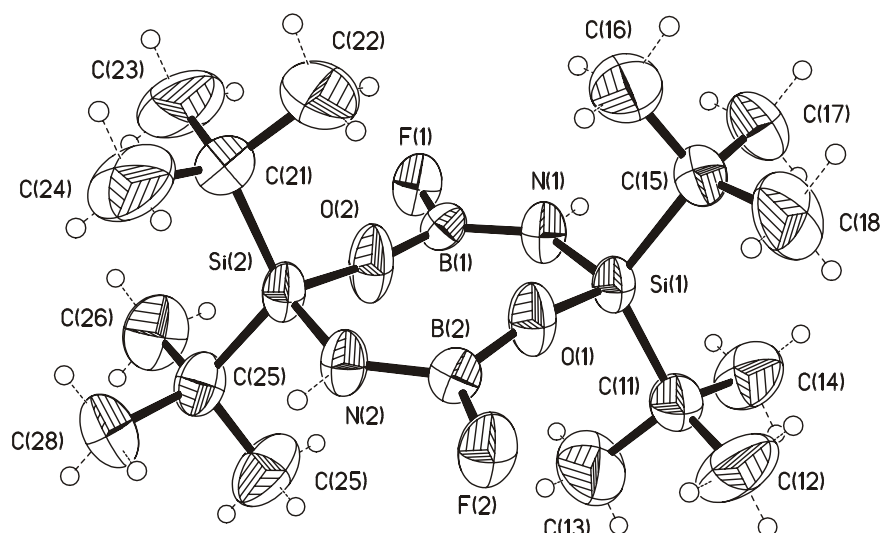


Abbildung 22: Kristallstruktur der Verbindung **49**

Kristallsystem : monoklin  
Raumgruppe : P2(1)/c  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 4

Si(1)-O(1)	162,8(2) pm
Si(1)-N(1)	173,4(3) pm
B(1)-N(1)	139,7(4) pm
O(1)-B(2)	133,5(4) pm
B(2)-F(2)	135,0(4) pm
B(2)-N(2)	139,3(4) pm

O(1)-Si(1)-N(1)	107,7(1)°
B(2)-O(1)-Si(1)	161,0(3)°
B(1)-N(1)-Si(1)	131,7(2)°
O(1)-B(2)-F(2)	116,6(3)°
O(1)-B(2)-N(2)	124,9(3)°
F(2)-B(2)-N(2)	118,4(3)°

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung **49**

Die Winkel an den Siliciumatomen entsprechen mit rund  $108^\circ$  annähernd einem Tetraederwinkel, während die Winkel an den Sauerstoffatomen auf  $161^\circ$  und an den Stickstoffatomen auf  $132^\circ$  geweitet sind.

Das Boratom hat mit einer Winkelsumme von  $359,9^\circ$  eine planare Umgebung, während das Gesamtmolekül nicht planar, sondern leicht twist-konfiguriert ist. Die mittlere Ringabweichung der Atome aus der Ebene beträgt 7,5 pm.

### 3.9 Reaktionen funktioneller Silanole mit Übergangsmetallverbindungen

Durch Metallatome innerhalb von Siloxangerüsten wird in den meisten Fällen eine höhere thermische Stabilität erreicht. Zudem haben Metallsiloxane häufig eine katalytische Wirkung auf organische Synthesen und sie sind Vorstufen von Polymeren, die Metallzentren in ihrem Polymergerüst aufweisen<sup>[84,85]</sup>.

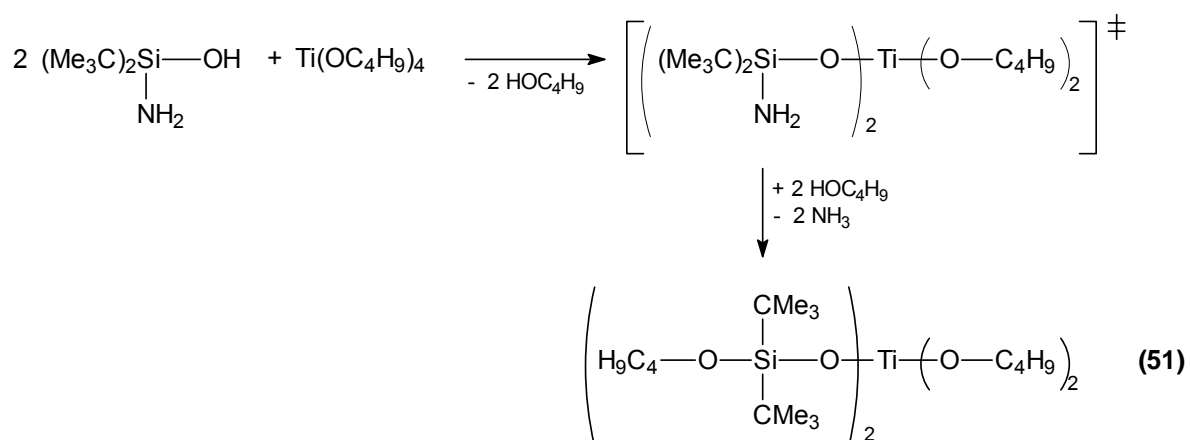
Das Amino-di-*tert*-butylsilanol hat mit der Hydroxi- und der Aminogruppe zwei funktionelle Gruppen mit insgesamt drei aciden Wasserstoffatomen; das Aminosilanol sollte daher genauso wie mehrfach OH-funktionelle Silanole eine ideale Ausgangsverbindung sein, um zwei- und dreidimensionale Verbindungen darzustellen.

Silandiole sind in der Reaktion mit Übergangsmetallverbindungen schon eingehend untersucht worden. Beispielsweise entsteht in der Reaktion von Di-*tert*-butylsilandiol mit Tetrachlortitan ein achtgliedriger  $(\text{SiOTiO})_2$ -Ring und in der Umsetzung des Lithiumsilanolats mit Tetrachlorzirkon ist der achtgliedrige  $(\text{SiOZrO})_2$ -Ring darstellbar<sup>[86]</sup>. Setzt man Diphenylsilandiol mit Tetra-*n*-butoxitan um, wird ein Titanspirocyclus  $(\text{Ti}[\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiO})_4]_2)$  isoliert<sup>[87,88,89,90,91,92]</sup>. Ersetzt man in dieser Reaktion Tetra-*n*-butoxitan durch Tetra-*iso*-propoxitan, erhält man einen achtgliedrigen  $(\text{SiOTiO})_2$ -Ring, der zwischen den beiden Titanatomen mit einer O-Si(Ph)<sub>2</sub>-O-Einheit überbrückt ist<sup>[93]</sup>.

Noch zu klären ist, ob sich das Aminosilanol, das statt einer Hydroxigruppe eine Aminogruppe trägt, in der Reaktion mit Übergangsmetallverbindungen ähnlich wie Silandiole oder Silantriole verhält.

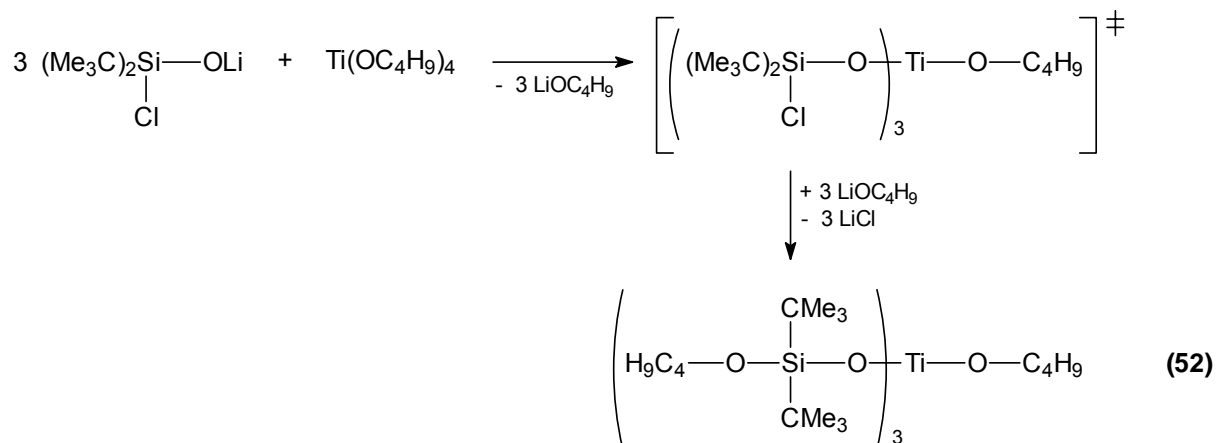
### 3.9.1 Reaktionen funktioneller Silanole mit Tetrachlortitan bzw. Tetra-*n*-butoxititan

In der Reaktion des Aminosilanols mit der halbäquimolaren Menge Tetra-*n*-butoxititan entsteht nicht das erwartete Produkt Di-*n*-butoxi(bis(amino-di-*tert*-butyl)siloxi)titan, sondern die Verbindung **51**. Das während der Reaktion frei werdende Butanol greift die Aminogruppe am Siliciumatom an. Dabei kommt es zur Ausbildung einer stabileren Si-O-Bindung und zur gleichzeitigen Auflösung der schwächeren Si-N-Bindung unter Abspaltung von Ammoniak:



#### Gleichung 33

Um die Nebenreaktion mit Butanol zu umgehen, wird statt des Aminosilanols das Lithiumderivat des Di-*tert*-butylchloresilanols mit Tetrabutylorthotitanat umgesetzt:

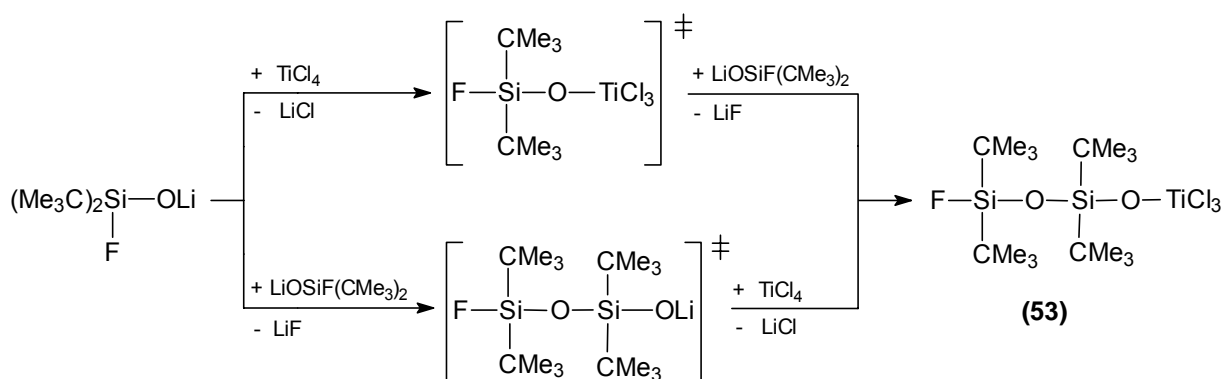


#### Gleichung 34

Auch bei diesem Experiment kommt es zu einer Nebenreaktion: Das entstehende Lithiumbutanolat greift das Chloratom an, und unter Abspaltung von LiCl entsteht eine stabile Silylesterbindung. Die funktionelle Gruppe an dem Siliciumatom kann also auch hier nicht erhalten werden.

In einer weiteren Reaktion wird das lithiierte Di-*tert*-butylfluorsilanol und Tetrachlortitan verwendet.

Wiederum entsteht nicht das vorherzusehende Produkt, sondern Verbindung **53**, da das lithiierte Fluorsilanol während des Reaktionsverlaufs gleich zweimal angreift.



### Gleichung 35

Das Element Titan hat folgende fünf verschiedene Isotope, wobei in Klammern die relative Häufigkeit angegeben ist:  $^{46}\text{Ti}$  (8,2 %),  $^{47}\text{Ti}$  (7,4 %),  $^{48}\text{Ti}$  (73,8 %),  $^{49}\text{Ti}$  (5,4 %),  $^{50}\text{Ti}$  (5,2 %). Zusätzlich gibt es ein künstliches Nuklid ( $^{44}\text{Ti}$ ;  $\tau_{1/2} = 48$  Jahre), das in der Tracertechnik genutzt wird. Wegen der vielen verschiedenen Isotope zeigt das Massenspektrum für Titanverbindungen ein recht kompliziertes, aber völlig charakteristisches Aufspaltungsmuster.

Eine Simulation des Molekülpeaks der Verbindung **53** ist im unteren Spektrum der Abbildung 23 gezeigt, während das obere Spektrum das gemessene, deutlich übereinstimmende, Isotopenmuster aufweist.



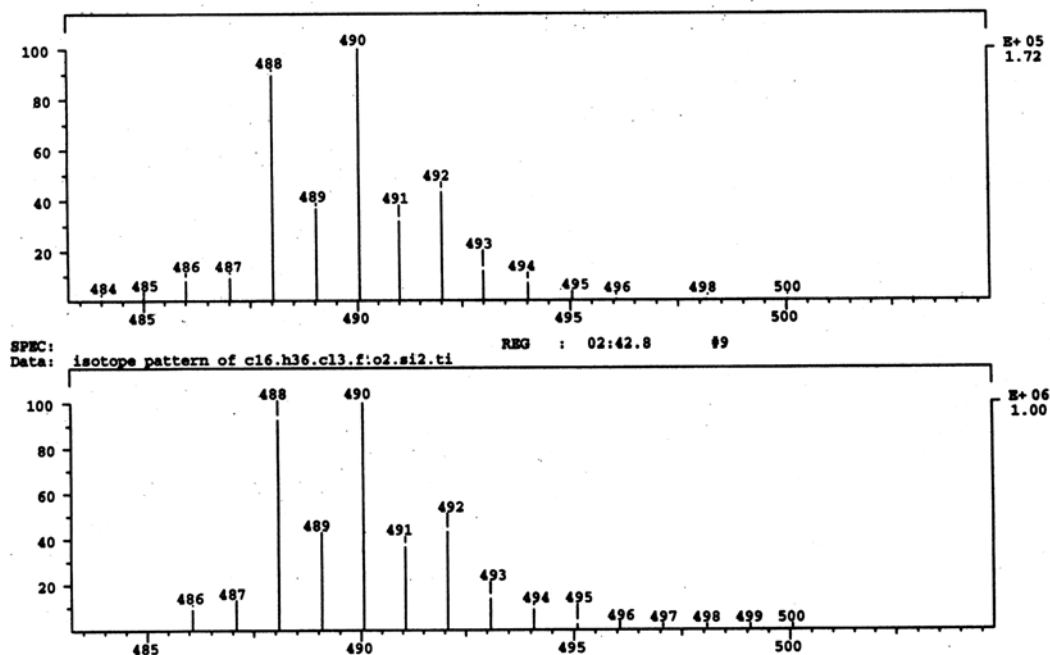
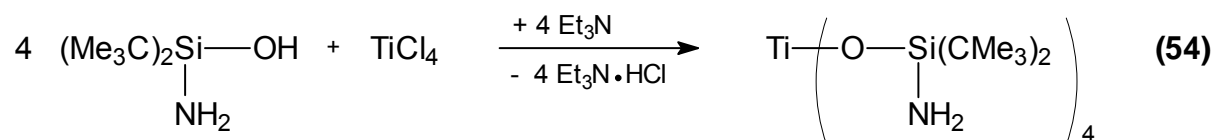


Abbildung 23: Auszug des Massenspektrums der Verbindung 53 (oben: gemessenes Isotopenmuster; unten: simuliertes Isotopenmuster)

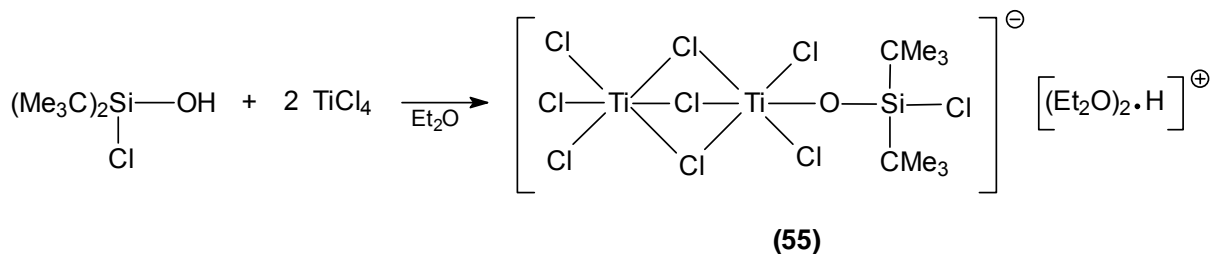
Um die funktionelle Aminogruppe am Siliciumatom zu erhalten, und die Nebenreaktion mit Butanol, Butanolat oder anderen Lithiumsalzen zu vermeiden, wurde Triethylamin als HCl-Fänger eingesetzt und auf den Einsatz von Lithiumsalzen ganz verzichtet.



#### Gleichung 36

Bei dieser Reaktion bleiben alle vier Aminogruppen stabil. Das Produkt bildet in *n*-Hexan röntgentaugliche Kristalle. Eine Strukturanalyse der Verbindung 54 folgt im Kapitel 3.9.2.

Setzt man Di-*tert*-butylchlorosilanol in Diethylether im Verhältnis 1:2 mit  $\text{TiCl}_4$  um, entsteht erneut ein unerwartetes Produkt, nämlich  $[(\mu^2\text{-Hydrido})\text{bis}(\text{diethylether})]\text{-}[(\text{di-tert-butylchlorosiloxi})\text{-octa}(\text{tri-}\mu^2\text{-chloro})\text{chloro-dititan(IV)at}]$  (**55**).



### Gleichung 37

Die Verbindung **55** konnte ebenfalls kristallographisch untersucht werden, die Struktur wird im Kapitel 3.9.3 vorgestellt.

### 3.9.2 Kristallstruktur des Tetrakis(amino-di-*tert*-butyl)siloxititans

Von Verbindung **54** konnten aus *n*-Hexan röntgentaugliche Einkristalle gewonnen werden. Die folgende Abbildung zeigt die Struktur der Verbindung.

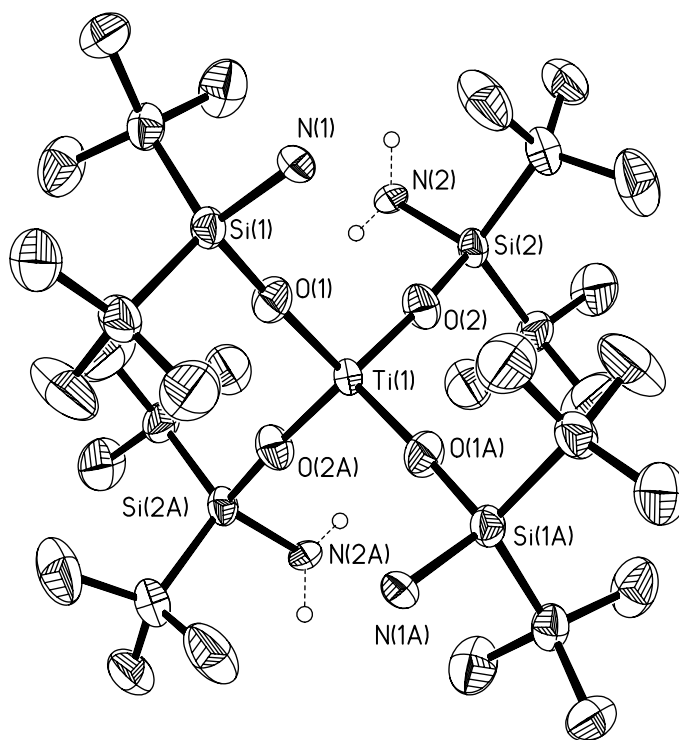


Abbildung 24: Kristallstruktur der Verbindung **54**

Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe : C2/c  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 4

Ti(1)-O(2)	179,3(2) pm	O(2)-Ti(1)-O(1)	109,7(1)°
Si(2)-O(2)	164,7(2) pm	O(2)-Si(2)-N(2)	108,2(1)°
Si(2)-N(2)	178,0(2) pm	Si(2)-O(2)-Ti(1)	171,5(1)°
Si(2)-C(21)	189,2(3) pm	H(4)-N(2)-Si(2)	114,5(5)°
Si(2)-C(25)	189,7(3) pm	H(3)-N(2)-Si(2)	119,4(2)°
C(21)-C(22)	153,8(5) pm	H(3)-N(2)-H(4)	126,1(3)°

**Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung 54**

Während Verbindungen mit einer Ti-O-Si-Atomfolge seit einiger Zeit bekannt sind <sup>[84,85,94]</sup>, ist das Tetrakis(amino-di-*tert*-butyl)siloxitan (**54**) die erste Verbindung mit einer Ti-O-Si-N-Atomsequenz und eröffnet somit eine ganz neue Verbindungsklasse.

Die Wasserstoffatome der Aminogruppen sind bei der Röntgenanalyse gefunden und nicht gesetzt worden. Die Winkelsumme an den Stickstoffatomen beträgt exakt 360°. Diese absolut planare Umgebung ließe sich erklären, wenn die benachbarte Si-N-Bindung sehr kurz wäre. Es könnte in diesem Fall vermutet werden, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in die Si-N-Bindung einfließt. Das müsste dann allerdings eine Bindungsverstärkung bzw. -verkürzung zwischen dem Silicium- und dem Stickstoffatom zur Folge haben. Mit 178,8 pm ist die hier vorliegende Si-N-Bindung aber nicht verkürzt.

Die Ti-O-Bindungslänge entspricht mit knapp 180 pm einer normalen Ti-O(Si)-Bindung und auch die anderen Bindungslängen sind nicht ungewöhnlich.

Alle vier Winkel an dem zentralen Titanatom messen mit gut 109° einen Tetraederwinkel, der Winkel am Sauerstoffatom hingegen ist auch in dieser Struktur auf 172° stark geweitet.

### 3.9.3 Kristallstruktur des $[(\mu^2\text{-Hydrido})\text{bis}(\text{diethylether})] [(di\text{-}tert\text{-butylchlorosiloxi})\text{-octa}(\text{tri-}\mu^2\text{-chloro})\text{chloro-dititan(IV)at}]s$

Die folgende Abbildung zeigt die Kristallstruktur von Verbindung **55**. Es handelt sich um einen Komplex, der aus einem (Di-*tert*-butylchlorosiloxi)-octa(*tri- $\mu^2$ -chloro*)chloro-dititan(IV)at-Anion und einem ( $\mu^2$ -Hydrido)bis(diethylether)-Kation besteht.

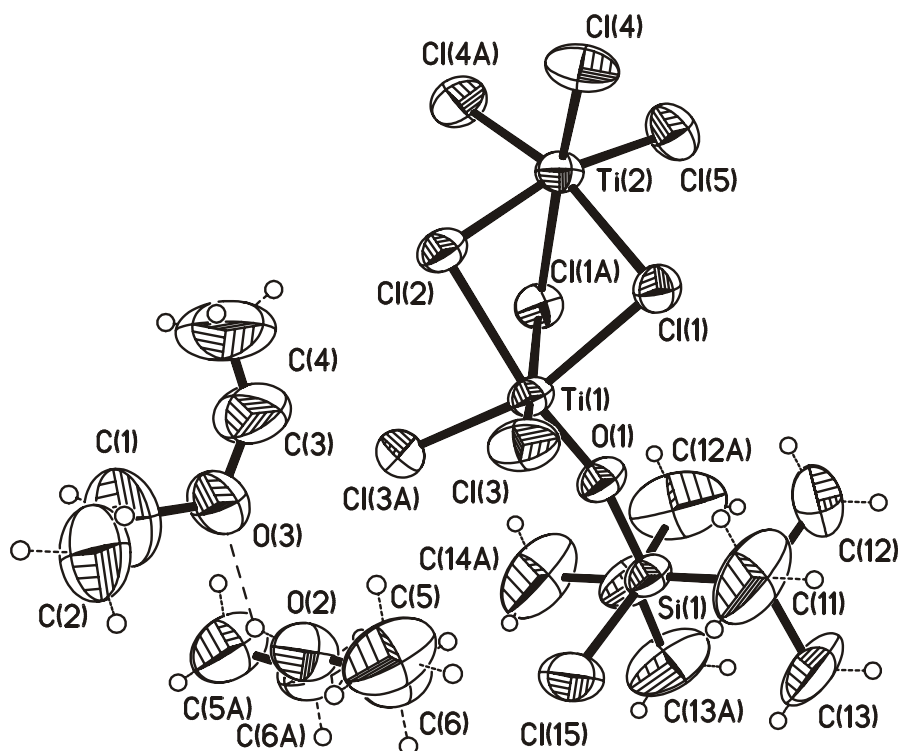


Abbildung 25: Kristallstruktur der Verbindung **55**

Kristallsystem : monoklin  
 Raumgruppe : P2(1)/m  
 $\Sigma$  Moleküle / Zelle : 2

Cl(15)-Si(1)	204,3(2) pm	O(1)-Ti(1)-Cl(3)	98,4(9)°
Si(1)-O(1)	166,5(3) pm	O(1)-Ti(1)-Cl(1A)	94,9(1)°
O(1)-Ti(1)	173,9(3) pm	Cl(3)-Ti(1)-Cl(1A)	163,1(5)°
Ti(1)-Cl(3)	224,5(1) pm	Ti(1)-Cl(1)-Ti(2)	86,5(4)°
Ti(2)-Cl(4)	220,6(1) pm	O(1)-Si(1)-Cl(15)	106,6(2)°
Ti(2)-Cl(2)	241,8(2) pm	Si(1)-O(1)-Ti(1)	164,1(2)°
Ti(2)-Cl(1)	250,7(1) pm	Cl(4)-Ti(2)-Cl(1)	91,5(4)°
Ti(1)-Cl(2)	257,6(1) pm	Cl(4A)-Ti(2)-Cl(1)	166,5(5)°
Ti(1)-Cl(1)	247,3(1) pm	C(3)-O(3)-C(1)	121,3(8)°
O(2)---O(3)	246,6(5) pm	C(6A)-O(2)-O(6)	110,8(6)°

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen, Kristallsystem, Raumgruppe und Molekülanzahl pro Elementarzelle der Verbindung **55**

Chlortitanverbindungen neigen aufgrund ihrer Lewis-Acidität dazu, mit Hilfe überbrückender Chlorliganden Komplexe zu bilden. An der Struktur ist zu sehen, dass die Titanatome bei der Reaktion ihre Koordinationszahl von vier auf sechs erhöhen und dass durch drei überbrückende  $\mu$ -Chloratome ein flächenverknüpfter Doppeloktaeder gebildet wird. Diese Art von Doppeloktaedern war lange Zeit nur im Zusammenhang mit dem  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^-$ -Anion veröffentlicht <sup>[95,96,97,98]</sup>, mittlerweile sind aber auch solche Strukturen bekannt, bei denen ein oder zwei Chloratome z. B. durch  $\text{NPPH}_3$  <sup>[99]</sup> oder  $\text{PET}_3$  <sup>[100]</sup> ausgetauscht wurden. Die hier vorgestellte Struktur ist die erste, die eine Siloxigruppe statt eines Cl-Atoms trägt. Das Ti(2)-Atom ist von sechs Chloratomen umgeben, während Ti(1) fünf Chloratome und eine O-SiR<sub>2</sub>-Cl-gruppe gebunden trägt.

Das Gegenion setzt sich aus zwei Diethylethermolekülen zusammen, wobei ein Proton von den beiden Sauerstoffatomen koordiniert wird. Bisher sind erst wenige dieser Etherate bekannt <sup>[98,101,102,103]</sup>.

Abbildung 26 zeigt einen Ausschnitt der Verbindung **55**. Die eingefügten Zahlen an den einzelnen Bindungen entsprechen den jeweiligen Bindungslängen in pm. Die Einheiten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben.

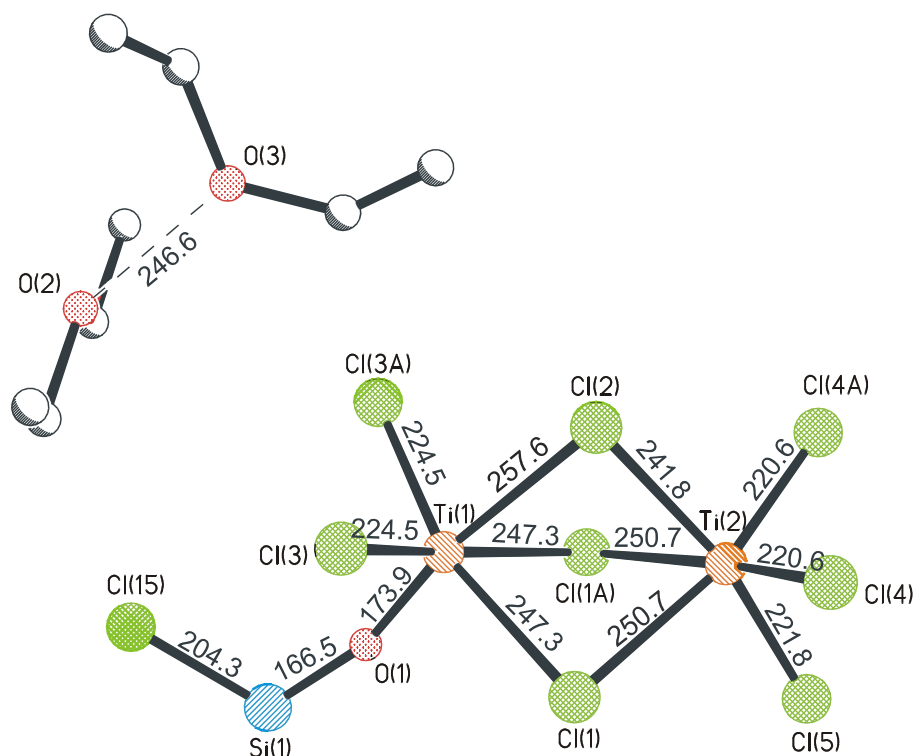


Abbildung 26: Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **55**

Der Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Diethyletermoleküle beträgt 246,6 pm. Das ist eine kurze und stabile Koordinationsbindung, die erklärt, dass das Etherat keine Neigung zeigt, das Anion zu protonieren.

Ein Ethermolekül hat einen Winkel am O(2)-Atom von 111° und kristallisiert in planarer W-Form, während das andere Ethermolekül einen C-O(3)-C-Winkel von 121° aufweist und in einer verdrehten W-Form kristallisiert. Nicht-protonierter Ether hat im Vergleich dazu in fester Form einen C-O-C-Winkel von 112° und bei 27 °C einen Winkel von 114° <sup>[104,105]</sup>.

In der Moleküleinheit  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_8\text{OSi}(\text{CMe}_3)\text{Cl}]^-$  sind die beiden Titanatome über drei  $\mu$ -Chloratome verbunden, was zur Bildung eines flächenverknüpften Doppeloktaeders führt.

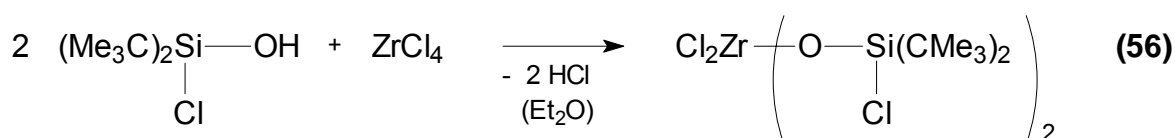
Die verbrückenden  $\mu$ -Ti-Cl-Bindungen sind erwartungsgemäß länger als die terminalen Ti-Cl-Bindungen. Die endständigen Bindungen sind zwischen 220,0 und 224,5 pm lang; das ist geringfügig länger als die Bindungen im  $\text{TiCl}_4$ -Molekül (219 pm) <sup>[106]</sup>. Die  $\mu$ -Cl-Ti-Bindungen zeigen unterschiedliche Längen auf. Sie liegen zwischen 241,8 pm und 257,6 pm.

Aus den  $\mu$ -Cl-Ti-Bindungslängen lässt sich schließen, welche Bindungen kovalent und welche überwiegend koordinativ sind. Zum Beispiel wird die kurze Ti(2)-Cl(2)-Bindung eine kovalente Bindung sein, die schon im  $\text{TiCl}_4$  vorlag, während die zweite, sehr lange Bindung des Cl(2)-Atoms zu dem Ti(1)-Atom eine koordinative Bindung sein wird, die erst durch die Reaktion entstanden ist.

Der Ti-O-Bindungsabstand ist mit rund 174 pm relativ kurz, dafür ist die benachbarte Si-O-Bindung auf knapp 167 pm gestreckt. Der Winkel am O(1)-Atom beträgt 164°.

### 3.9.4 Reaktion des Di-*tert*-butylchlorsilanols mit Tetrachlorzirkon

In der folgenden Reaktion wird Di-*tert*-butylchlorsilanol mit Tetrachlorzirkon in Diethylether umgesetzt.



Gleichung 38

Das Element Zirkon besteht, wie Titan auch, aus mehreren Isotopen. Folgende Isotope von Zirkon kommen in der Natur vor (in Klammern ist die relative Häufigkeit angegeben):  $^{90}\text{Zr}$  (51,45 %),  $^{91}\text{Zr}$  (11,32 %),  $^{92}\text{Zr}$  (17,19 %),  $^{94}\text{Zr}$  (17,28 %),  $^{96}\text{Zr}$  (2,76 %). Das  $^{96}\text{Zr}$  ist ein  $\beta^-$ -Strahler und somit schwach radioaktiv ( $\tau_{1/2} = 3,6 \cdot 10^{17}$  Jahre).

Aufgrund der verschiedenen Isotope des Metalls zeigen Massenspektren von zirkonhaltigen Verbindungen ein charakteristisches Aufspaltungsmuster.

Ein Ausschnitt des Massenspektrums von Verbindung **56** ist in Abbildung 27 gezeigt. Es ist darin der gefundene Fragmentpeak  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$  mit Aufspaltungsmuster (oberes Spektrum) und dessen Simulation (unteres Spektrum) dargestellt.

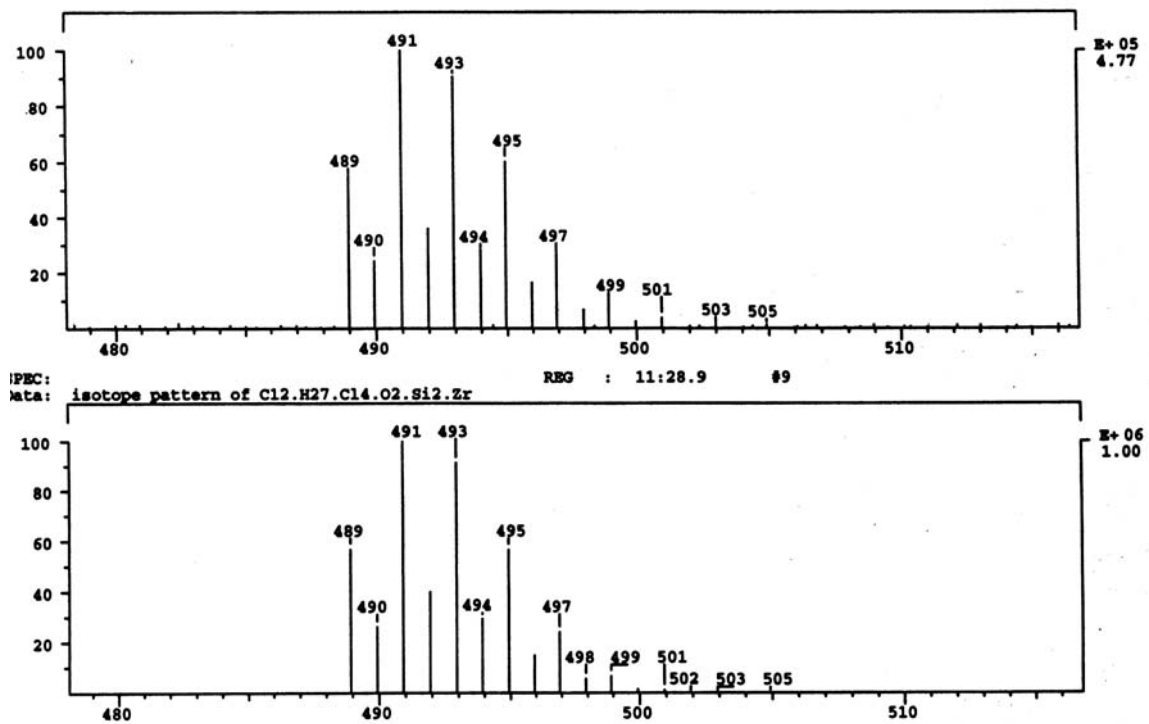
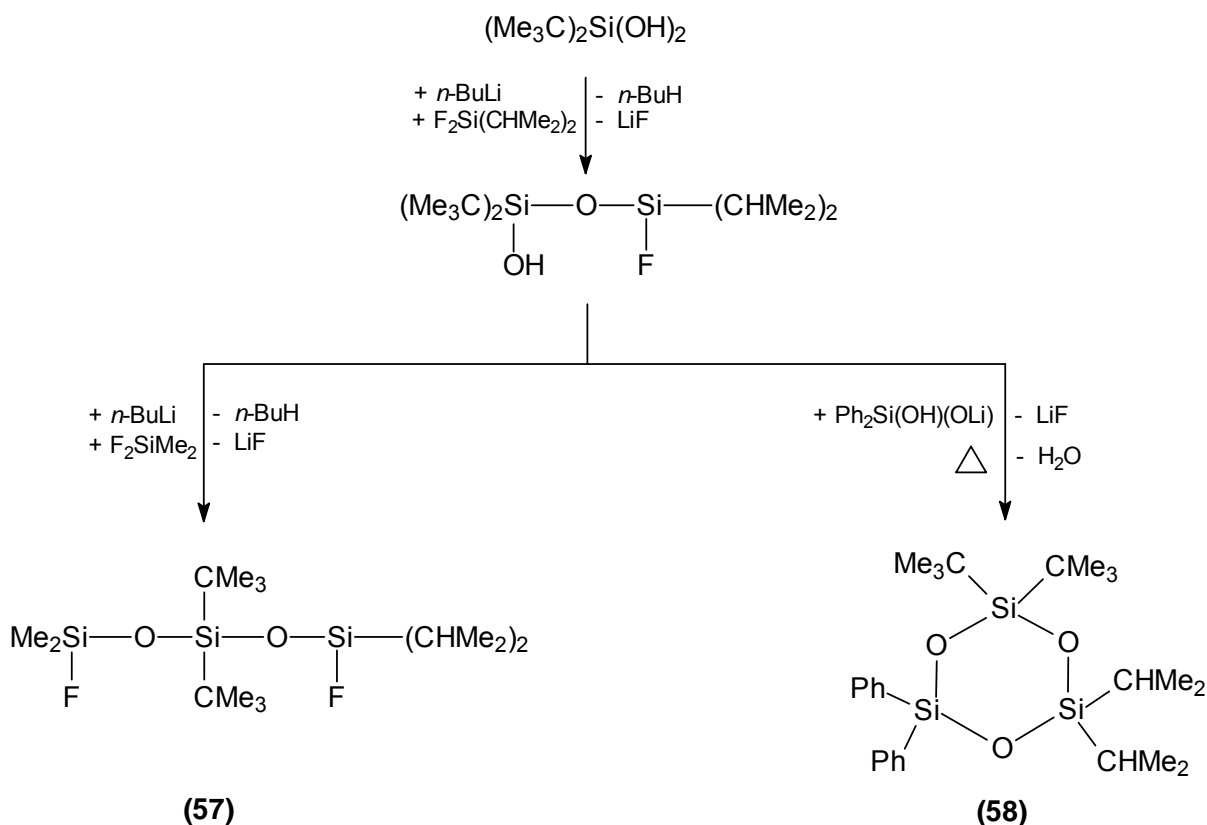


Abbildung 27: Auszug des Massenspektrums der Verbindung 56 (oben: gefundenes Isotopenmuster; unten: simuliertes Isotopenmuster)

### 3.10 Synthese eines dreifach unterschiedlich substituierten acyclischen Trisiloxans und des ersten dreifach unterschiedlich substituierten cyclischen Trisiloxans

Die klassische Siloxansynthese beruht auf der wässrigen Hydrolyse von Chlorsilanen, wobei gleichzeitig Kondensationsreaktionen ablaufen. So entstehen, abhängig von den organischen Resten, Si-O-Systeme in verschiedener Länge oder Ringgröße. Diese Art der Siloxandarstellung ist jedoch nicht ausreichend steuerbar. Durch den Einsatz von lithiierten bifunktionellen Silanolen ist eine gut kontrollierbare, schrittweise Siloxansynthese möglich<sup>[15,16]</sup>. Dabei kann nicht nur die Größe des Siloxans exakt gesteuert werden, sondern auch die freie Substituentenwahl an den Siliciumatomen ist gegeben.

Beispielsweise entstanden so schrittweise das 1,5-Difluor-3,3-di-*tert*-butyl-1,1-dimethyl-5,5-di-*iso*-propyl-1,3,5-trisiloxan (**57**) und das 2,2-Di-*tert*-butyl-4,4-diphenyl-6,6-di-*iso*-propyl-2,4,6-cyclotrisiloxan (**58**):



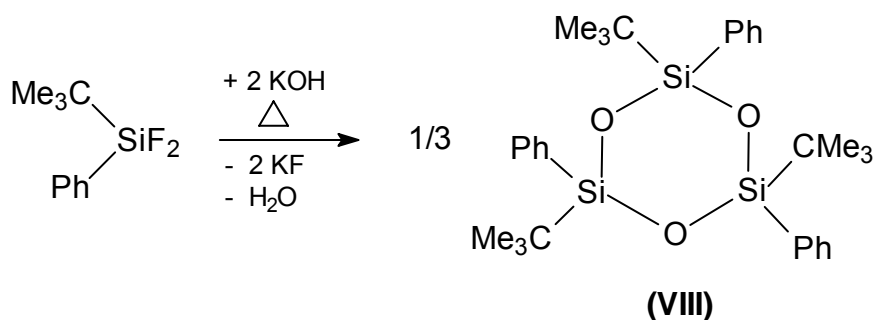
Schema 21



Das acyclische Trisiloxan (**57**) ist noch zweifach fluorfunktionell und ist mit lithiierten Silanolen unter Lithiumfluoridabspaltung nahezu beliebig verlängerbar. Genauso ist es möglich, die Fluoratome z. B. mit KOH zu hydrolysieren und an den OH-Gruppen weitere Reaktionen durchzuführen oder durch thermische Belastung eine Kondensationsreaktion zu erzwingen. In den meisten Fällen entstehen dabei Cyclosiloxane.

Die Verbindung **58** ist durch eine solche H<sub>2</sub>O-Kondensation entstanden. Es ist das erste Cyclotrisiloxan, bei dem keines der Siliciumatome die gleichen organischen Reste trägt.

Cyclosiloxane, bei denen die einzelnen Siliciumatome jeweils zwei unterschiedliche organische Reste gebunden haben, sind ebenfalls gezielt darstellbar. Ein Beispiel dafür ist die folgende Verbindung **VIII** <sup>[107]</sup>.



Gleichung 39

## 4 Zusammenfassung

Grundbaustein der vorliegenden Arbeit ist das kondensationsstabile Amino-di-*tert*-butylsilanol. Es wurde die Erst-, Zweit- und Drittsubstitution, Umlagerungsverhalten, Cyclisationsreaktionen sowie die Reaktion mit Haupt- und Nebengruppenelementverbindungen untersucht.

Zunächst konnte eine Röntgenstruktur des Aminosilanol erhalten werden, die intermolekulare Wasserstoffbrücken zeigt.

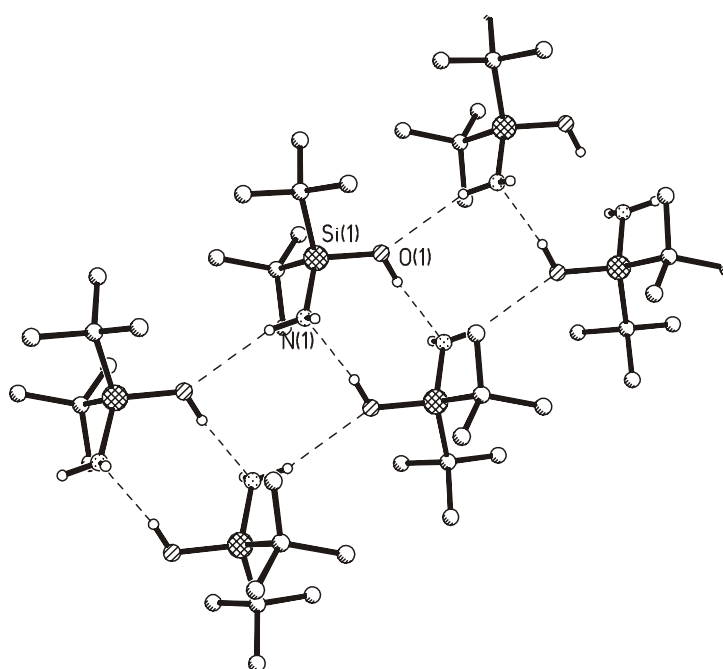


Abbildung 28: Kristallstruktur des Amino-di-*tert*-butylsilanols

Das lithiierte Aminosilanol reagiert in verschiedenen Verhältnissen mit  $\text{SiF}_4$  (vgl. Schema 22). Das Produkt der Reaktion 4:1 kondensiert thermisch unter Ammoniakabspaltung zum Spirocyclus **3**.

Der Spirocyclus ist unsymmetrisch in seinem Aufbau. Das Besondere ist, dass die Si-N-Bindungen zum Teil kürzer sind als die Si-O-Bindungen.

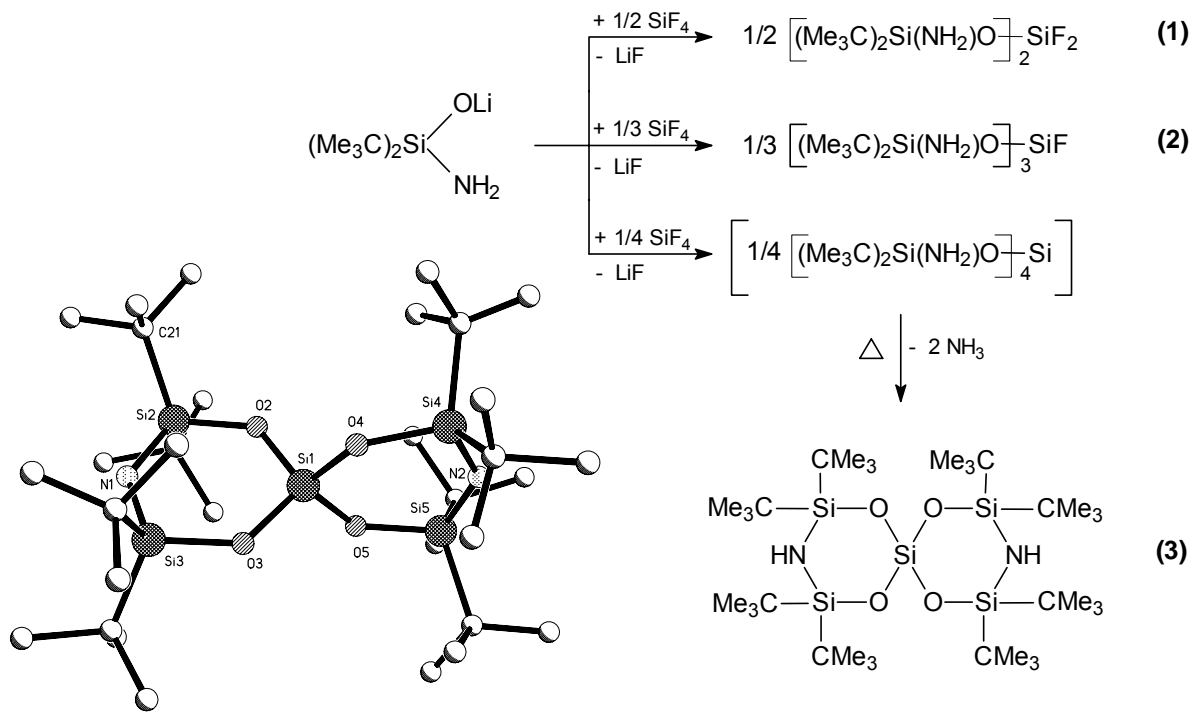
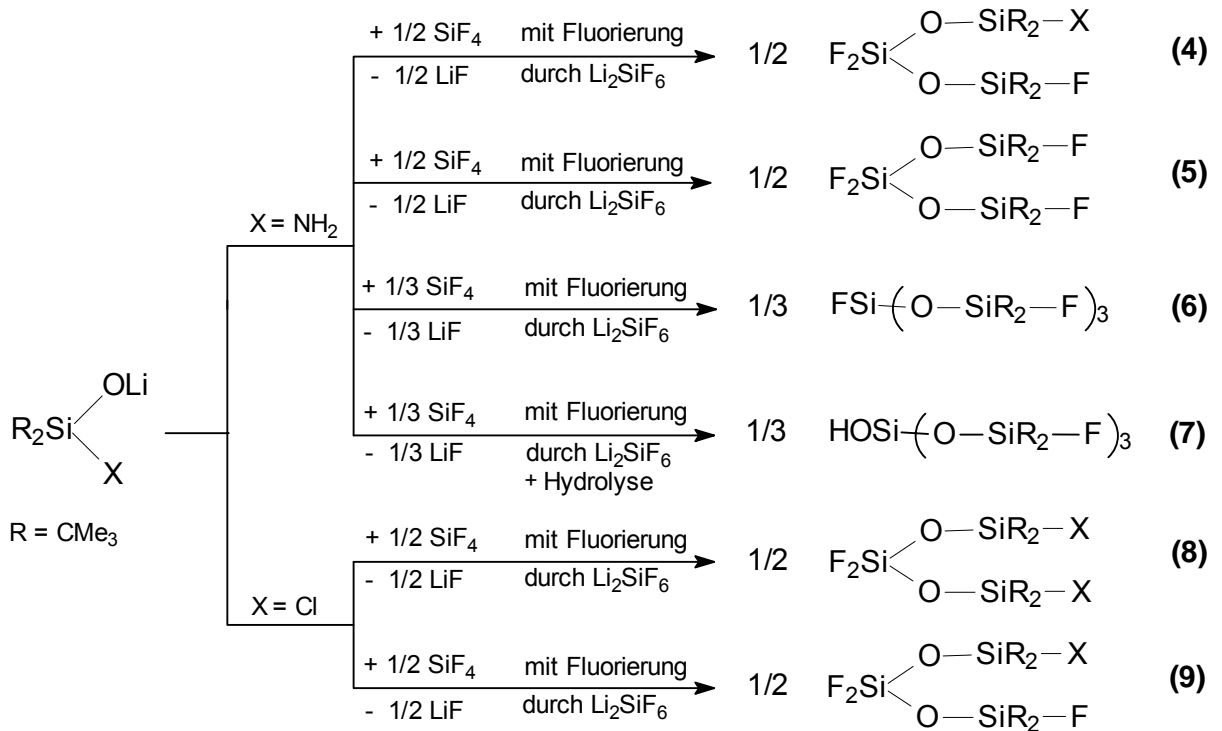


Abbildung 29 : Kristallstruktur der Verbindung 3

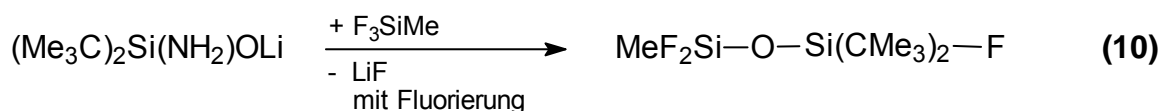
Schema 22

In der Reaktion mit  $\text{SiF}_4$  treten Fluorierungen durch gebildetes  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  auf. Es kommt zum Bindungsbruch der weniger stabilen Si-N- und Si-Cl-Bindungen und es bilden sich stabilere Si-F-Bindungen.



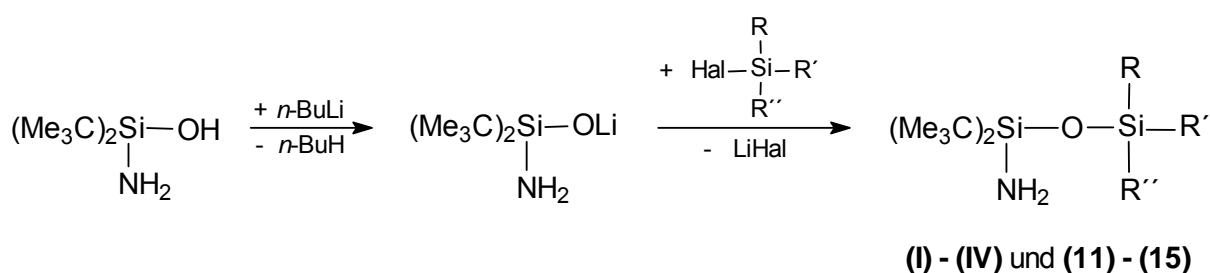
Schema 23

Nicht nur  $\text{SiF}_4$  bildet mit  $\text{LiF}$  ein Addukt, das als Fluorierungsmittel wirkt, sondern auch Trifluormethylsilan:



#### Schema 24

Bei der Erstsitution des lithiierten Amino-di-*tert*-butylsilanols wird der Substituent grundsätzlich am Sauerstoffatom gebunden. Dabei entstehen Aminosiloxane.



#### Gleichung 40

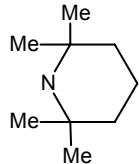
	Hal	R	R'	R''
(I) [57]	Cl	Me	Me	Me
(II) [13]	F	F	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	F
(III) [65]	F	F	$\text{N}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$	F
(IV) [13]	F	$\text{CMe}_3$	F	F
(11)	F	$\text{CMe}_3$	$\text{CMe}_3$	H
(12)	F	Me	Ph	Me
(13)	F	F	Ph	F
(14)	F	F	$\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	F
(15)	F	F		F

Tabelle 25: Verbindungen I bis IV und 11 bis 15

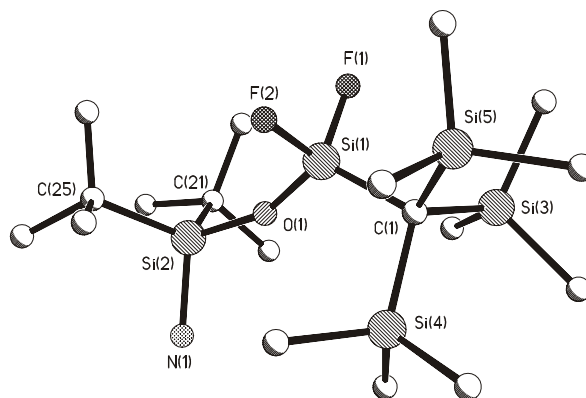


Abbildung 30: Kristallstruktur der Verbindung 14

Bei einer Lithiierung solcher Aminodisiloxane kann entweder ein Silylamino-silanolat oder ein Disiloxan-amid gebildet werden. Laut quantenchemischen Berechnungen für zwei Modellverbindungen ist das Silylamino-silanolat um 0,7 kcal/mol stabiler, d. h., dass das Lithiumion als harte Lewis-Säure die Silylgruppe vom basischen Sauerstoff zum Stickstoffatom verdrängt. Es findet eine 1,3-(O→N)-Silylgruppenwanderung statt.

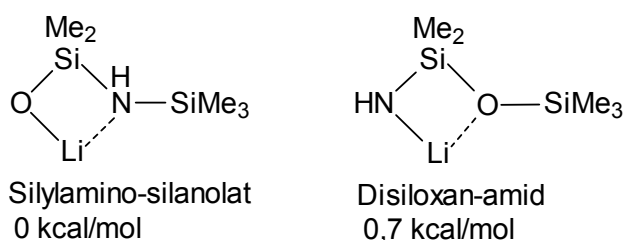
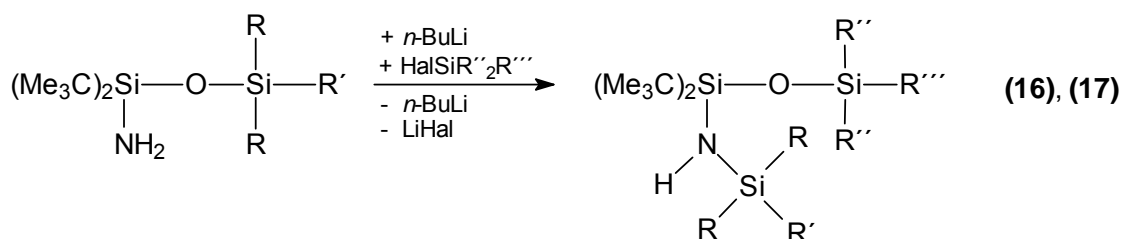


Abbildung 31: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte von zwei Modellverbindungen

Experimente im Labor bestätigen: der zweite Substituent wird am Sauerstoffatom gebunden, und der erste Silylsubstituent wandert an das Stickstoffatom.

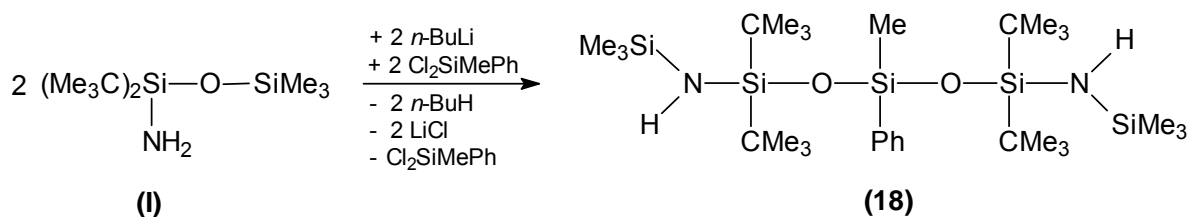


Gleichung 41

	Hal	R	R'	R''	R'''
(16)	Cl	Me	Ph	Me	Me
(17)	F	Me	Me	Me	Ph

Tabelle 26: Substituenten der Verbindungen 16 und 17

Mit Dichlormethylphenylsilan reagiert das lithiierte Aminodisiloxan (I) gleich zweifach:



#### Gleichung 42

Bei fluorhaltigen lithiierten Aminodisiloxanen bindet sich das Lithiumion bevorzugt koordinativ an Fluoratome. Dazu haben quantenchemische Rechnungen ergeben, dass das Disilazan-olat um 6,4 kcal/mol stabiler ist als das isomere Siloxan-amid:

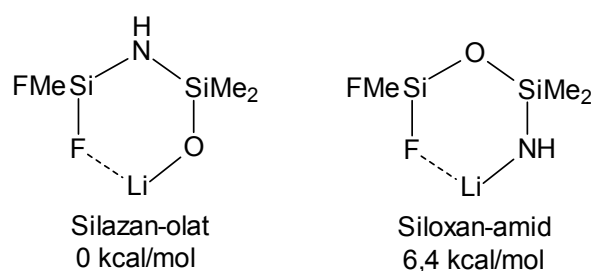
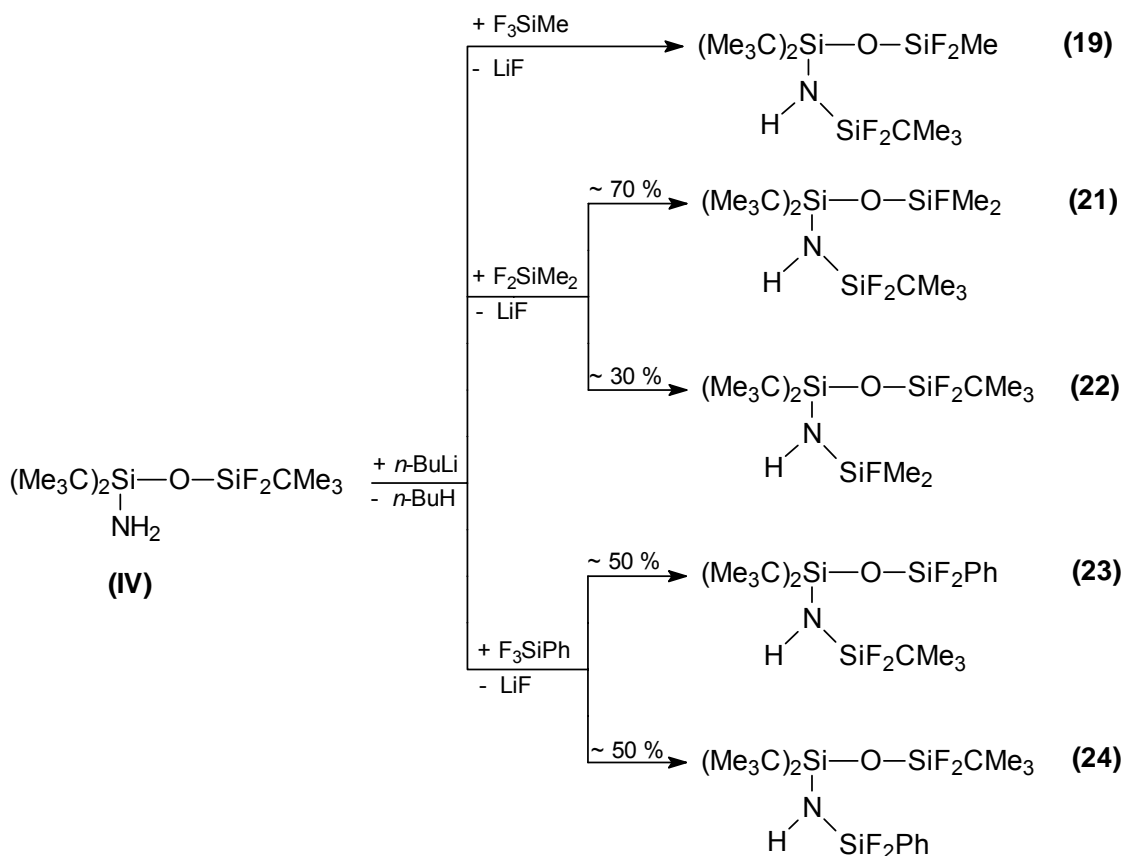


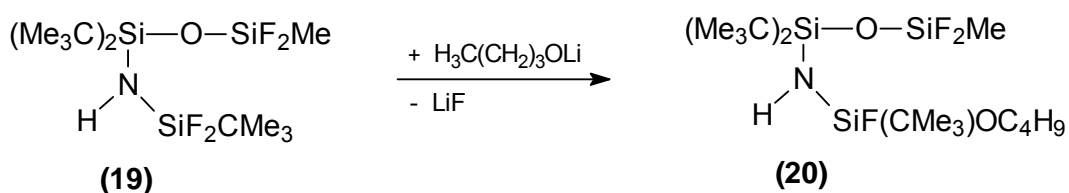
Abbildung 32: Vergleich quantenchemisch berechneter Energieinhalte von zwei Modellverbindungen

Demnach sollte auch bei der Umsetzung dieser fluorhaltigen Salze eine Silylgruppenwanderung während der Substitutionsreaktion stattfinden. Durch den in Schema 25 aufgeführten Reaktionsverlauf wird die Vermutung bestätigt. Teilweise kommt es zum Auftreten beider möglichen Isomere.



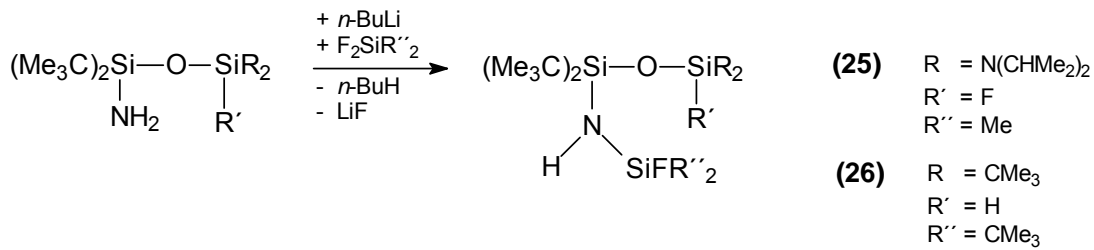
Schema 25

In Anwesenheit von THF kann es in Reaktion mit nicht abreagiertem *n*-Butyllithium zur Spaltung und Lithiierung des THF-Rings kommen. Das offenkettige, lithiierte THF-Molekül kann anschließend mit halogenhaltigen Verbindungen reagieren, z. B.:



Gleichung 43

Die Silylgruppenwanderung bei der Zweitsubstitution des Aminosilanols kann kinetisch verhindert werden, wenn der erste Substituent am Sauerstoffatom sehr voluminös ist. Ein sterisch wirksames Silan ist beispielsweise Bis(di-*iso*-propyl)aminodifluorsilan (VI). Dieses Difluorsilan wurde für die Darstellung von Verbindung 25 verwendet und konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (vgl. Abbildung 33).



## Gleichung 44

Auch von Verbindung **26** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden:

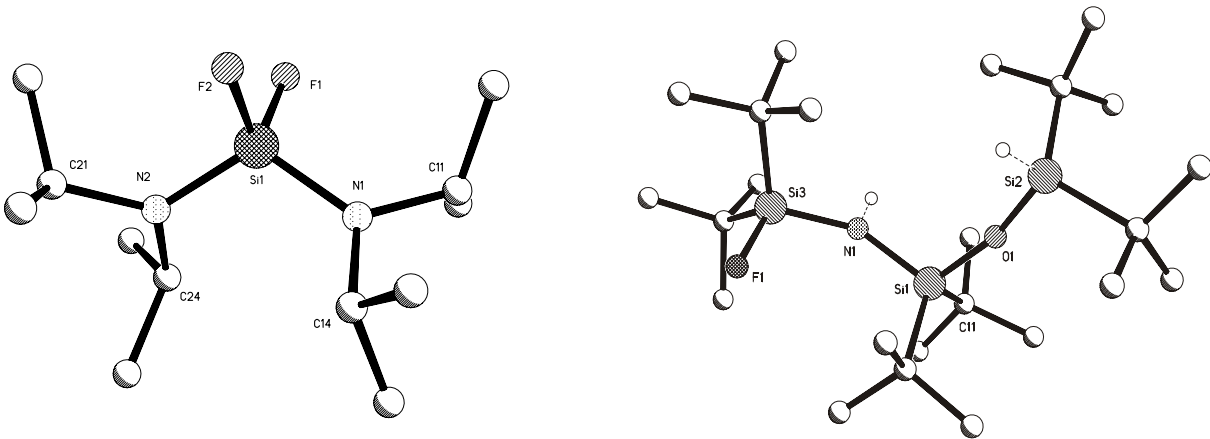
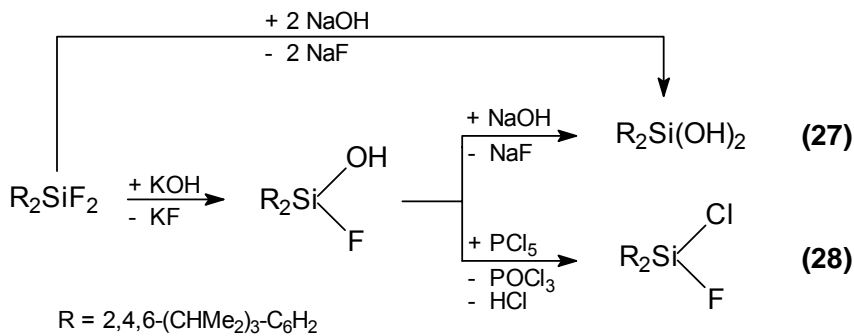
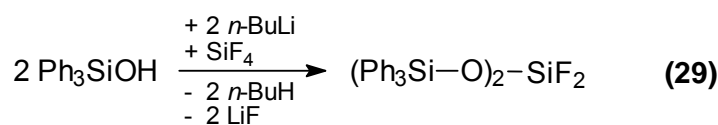


Abbildung 33: Kristallstrukturen der Verbindungen VI (links) und 26 (rechts)

Weitere sterisch wirksame, funktionelle Silane sind die Verbindungen **27**, **28** und **29**.



## Schema 26

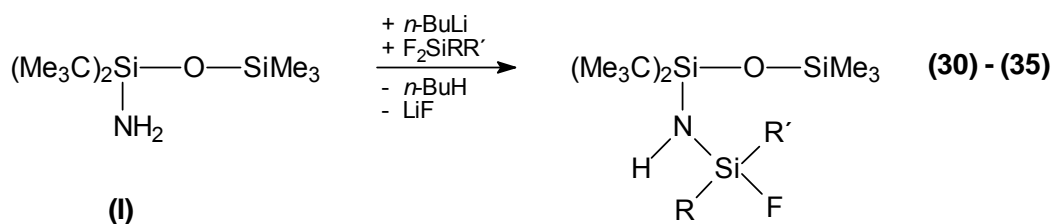


## Gleichung 45

Die Silylgruppenwanderung kann auch thermodynamisch verhindert werden. Das ist der Fall, wenn die als zweites eingeführte Silylgruppe eine Difluorsilylgruppe ist



(Verbindungen **30** – **35**). Erstaunlich ist das isomerenreine Auftreten der Verbindung **30**, bei der nur eine Monofluorsilylgruppe eingeführt wird.



Gleichung 46

	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>
R	Me	F	F	F	F	F
R'	Me	Me	Ph	CMe <sub>3</sub>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,4,6-(CMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>

Tabelle 27: Substituenten der Verbindungen 30 bis 35

Aufgrund der Energieinhalte der jeweiligen Lithiumsalze kann davon ausgegangen werden, dass auf der Stufe des Anions die zu erwartende Silylgruppenwanderung stattfindet. Im Anschluss an die Lithiumfluoridabspaltung tauschen die Silylgruppen neutral aus, so dass die Difluorsilylgruppe am Stickstoffatom gebunden ist.

Fluorsilylgruppen sind durch die elektronegativen F-Atome im Vergleich zu Trialkylsilylgruppen sehr viel besser in der Lage, benachbarte Atome, bzw. Bindungen zu polarisieren. Da das Stickstoffatom durch seine Größe leichter polarisierbar ist als das Sauerstoffatom, orientiert sich die Fluorsilylgruppe an das Stickstoffatom. Dadurch kommt es zu einer Bindungsverkürzung und zu einem Energiegewinn für das Gesamtmolekül.

Von den Verbindung **35** und **36** konnten Einkristalle isoliert und strukturanalytisch untersucht werden:

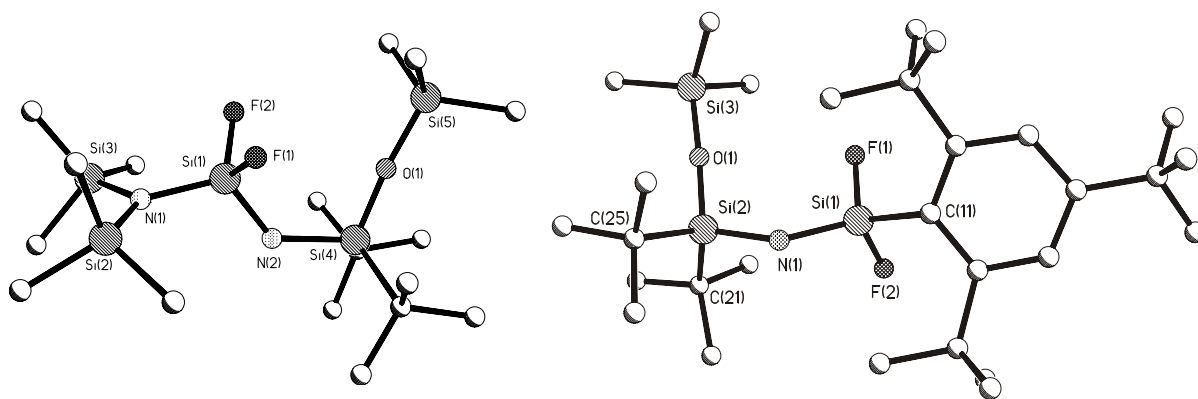
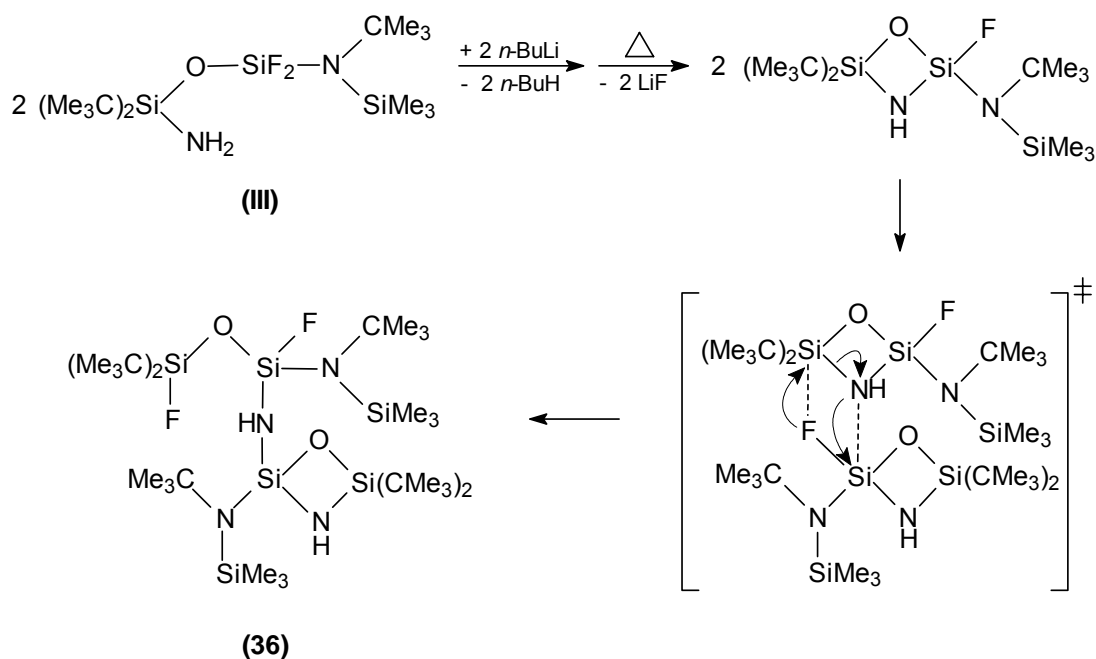


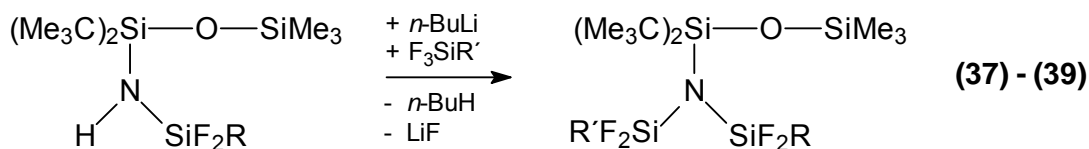
Abbildung 34: Kristallstrukturen der Verbindungen 34 (links) und 35 (rechts)

Bei der Lithiierung eines Aminosiloxans kann es unter thermischer Belastung zu ungewöhnlichen Nebenreaktionen kommen, z. B.:



#### Schema 27

Die Drittsubstitution läuft am Aminosilanol grundsätzlich ohne Silylgruppenwanderungen ab.



#### Gleichung 47

	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
R	Ph	CMe <sub>3</sub>	Me
R'	Ph	Me	Me

Tabelle 28: Substituenten der Verbindungen 37 bis 39

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **37** belegt diesen Reaktionsverlauf.

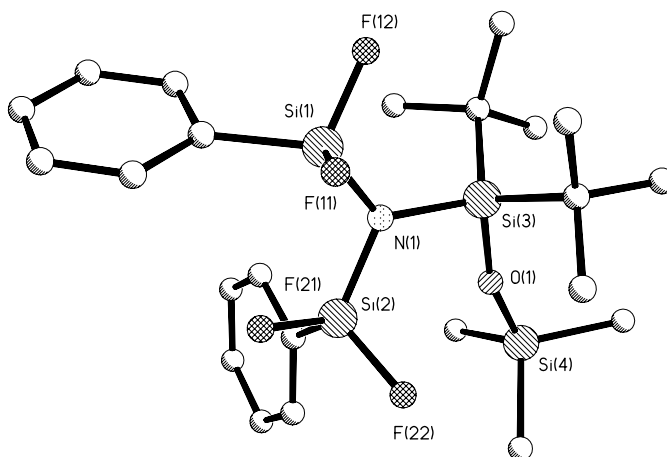


Abbildung 35: Kristallstruktur der Verbindung 37

Quantenchemische Berechnungen von verschiedenen Modellverbindungen bestätigen die experimentell gefundenen Ergebnisse: Die möglichen Silylamide sind energetisch deutlich stabiler als die isomeren Silanolate.

Zusätzlich konnten noch drei Röntgenstrukturen von lithiierten Silylamino-disiloxanen aufgeklärt werden (Verbindung 40 – 43). Sie zeigen jeweils, dass keine Silylgruppenwanderung stattfindet.

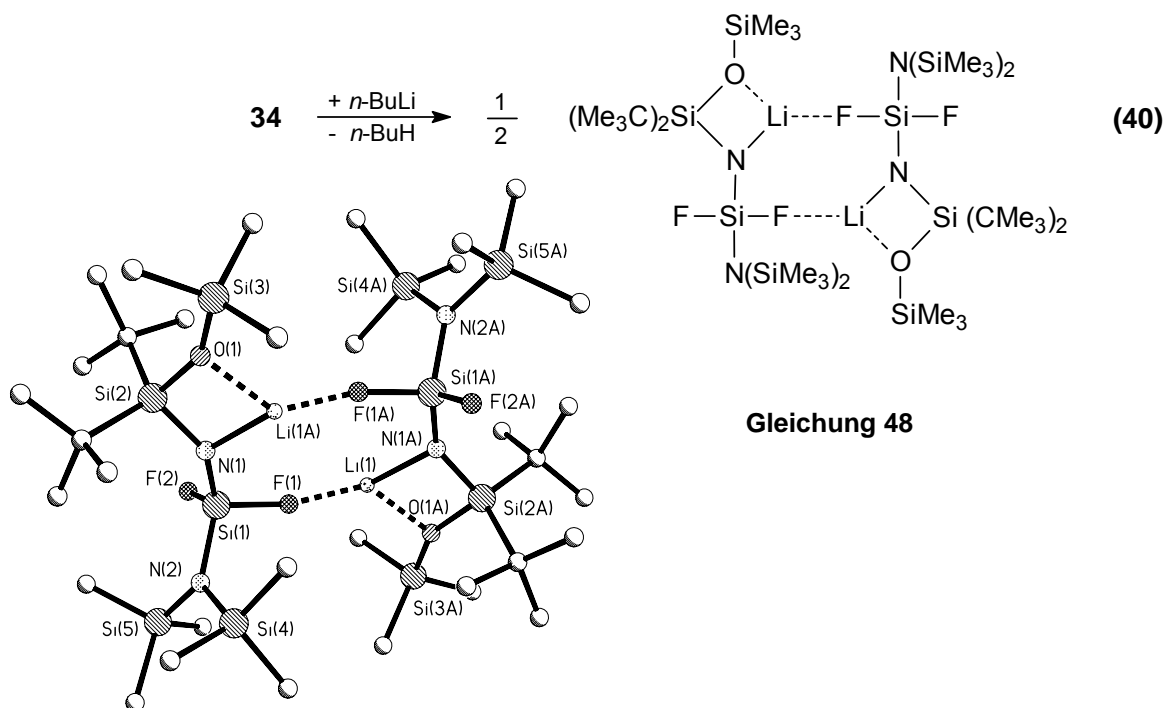
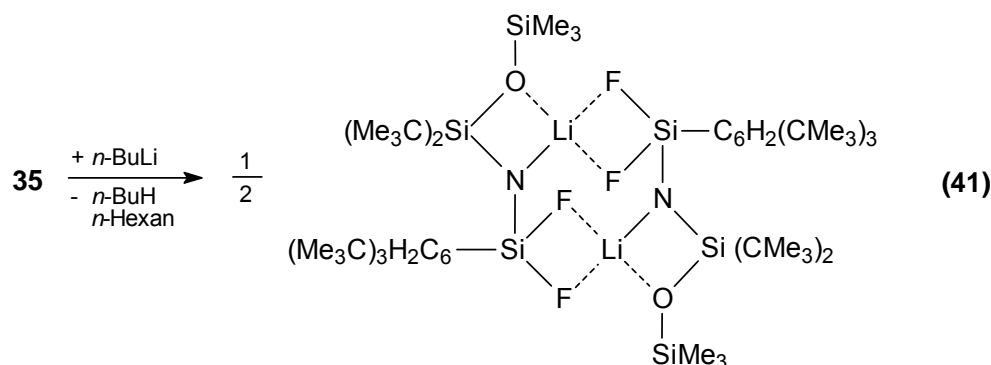


Abbildung 36: Kristallstruktur der Verbindung 40

Bei dieser Struktur sind die benachbarten Si-N-Bindungen besonders interessant. Die exocyclische Si(1)-N(2)-Bindung ist mit 171,1 pm eine normale

Aminosilanbindung, während die cyclische Si(1)-N(1)-Bindung nur 160,9 pm lang ist und somit fast einer Iminosilanbindung entspricht.

Auch in dem folgenden Salz ist die Si-N-Bindung nur 160,7 pm lang.



#### Gleichung 49

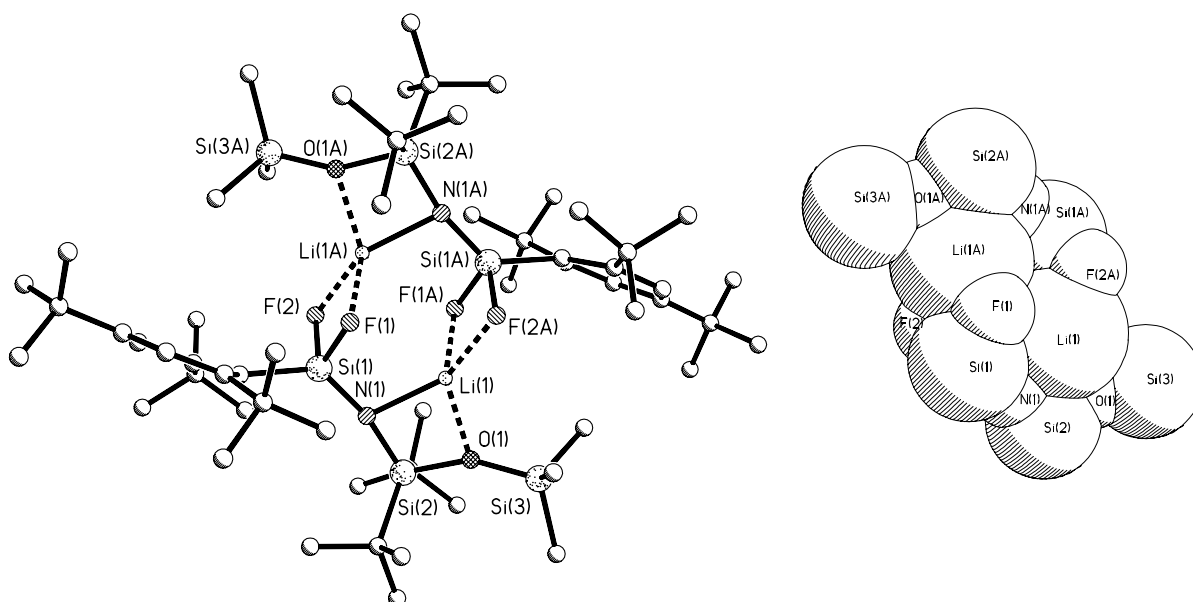


Abbildung 37: Kristallstruktur der Verbindung 41 (links) und Van-der-Waals-Plot der Verbindung 41 (rechts)

Eine Struktur, bei der Lithium Spirocyclen bildet, war bislang unbekannt. Im Van-der-Waals-Plot ist zu sehen, dass die elektropositiven Atome, Silicium und vor allen Lithium, mit ihren Elektronenhüllen (Van-der-Waals-Radien) überlappen, was sehr ungewöhnlich ist.

In THF bildet die lithiierte Verbindung **35** kein Dimer wie bei Verbindung **41**, sondern es liegt in monomerer Form vor. Der Li-N-Kontakt ist komplett gerissen und das Li-Atom sättigt seine Koordinationssphäre ausschließlich über ein Fluoratom und drei Moleküle THF ab.

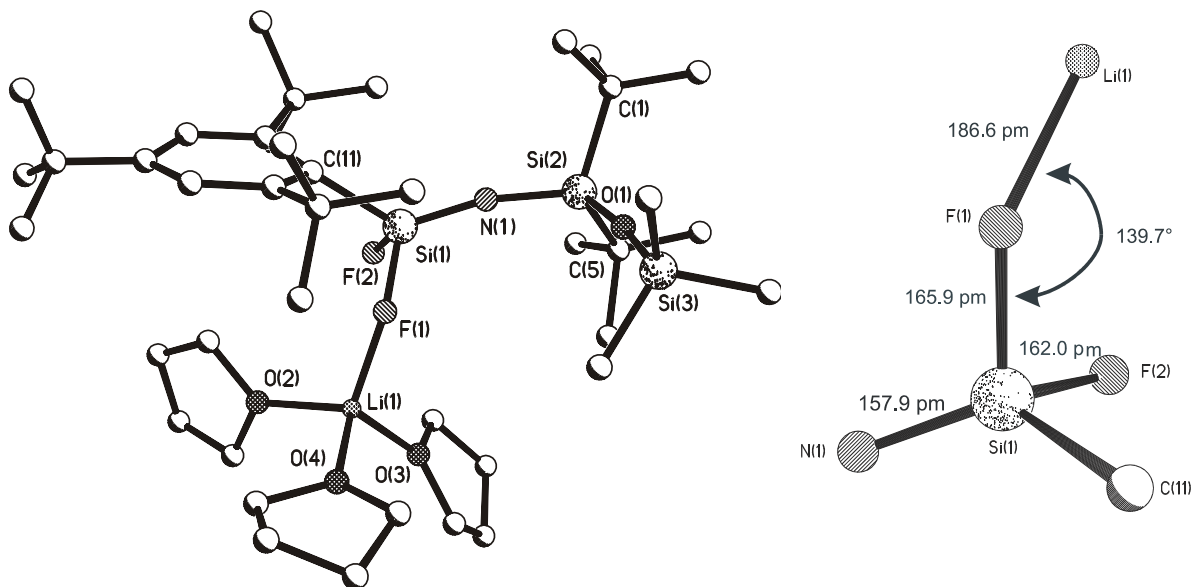
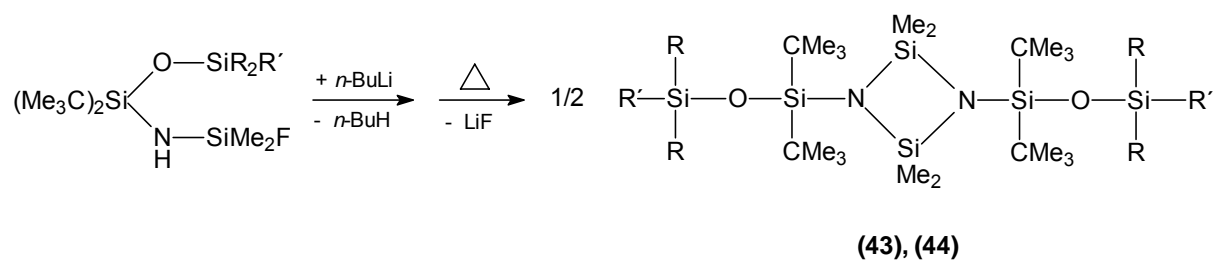


Abbildung 38: Kristallstruktur der Verbindung 42 (links) mit Ausschnitt (rechts)

Außergewöhnlich an der Struktur ist die extrem kurze Si-N-Bindung von 157,9 pm, die einer Doppelbindungslänge entspricht. Man kann dementsprechend bei der Verbindung **42** von einem LiF-Addukt eines Iminosilans sprechen.

Unter thermischer Belastung von 1-Fluorsilylamino-1,3-disiloxanen kommt es zu LiF-Abgespaltungen und es entstehen Cyclodisilazane:



Gleichung 50

	R	R'
<b>43</b>	N(CHMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	F
<b>44</b>	Me	Me

Tabelle 29: Substituenten der Verbindungen 43 und 44

Von Verbindung **43** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

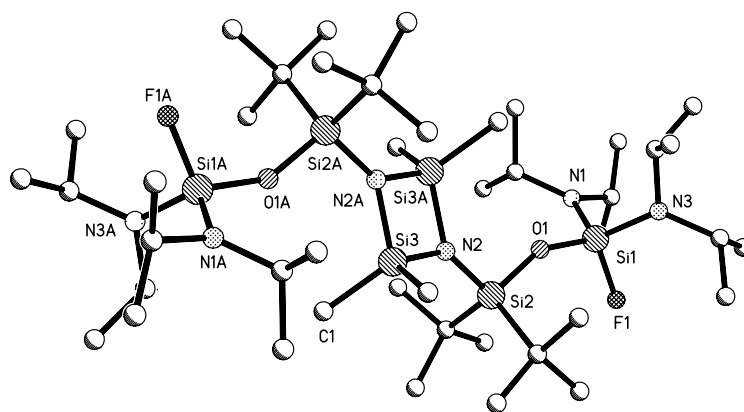
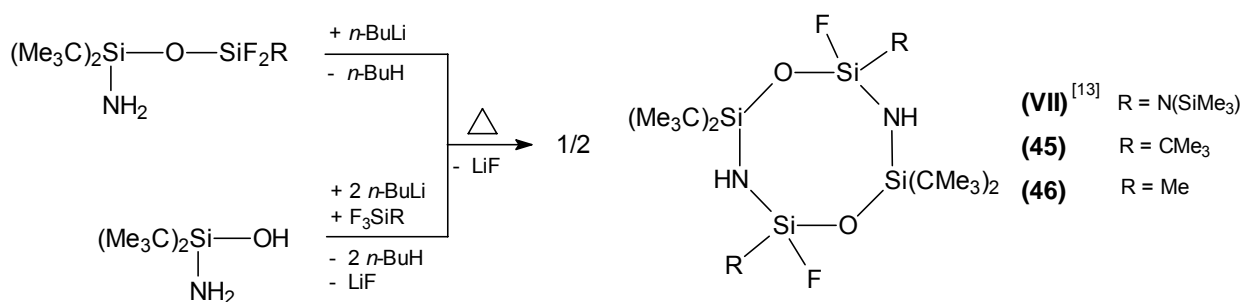


Abbildung 39: Kristallstruktur der Verbindung 43

Achtgliedrige  $(\text{SiOSi})_2$ -Ringe sind über die LiF-Eliminierung lithierter 1-Amino-3-fluor-1,3-disiloxane oder in einem Schritt über die Umsetzung von doppelt lithiertem Aminosilanol mit einem Trifluorsilan zugänglich.



Schema 28

Verbindung **46** konnte kristallographisch untersucht werden. Es ist ein planarer Ring, dessen die Si-O-Si-Einheiten nahezu linear sind.

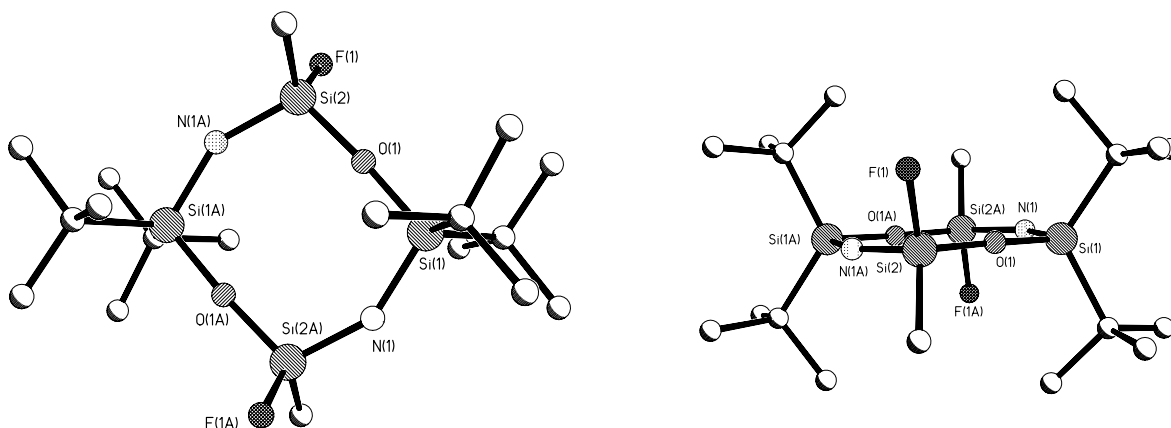
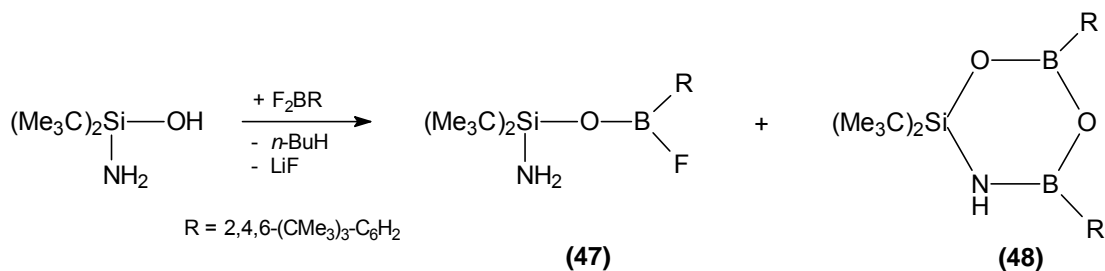


Abbildung 40: Kristallstruktur der Verbindung 46: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts)

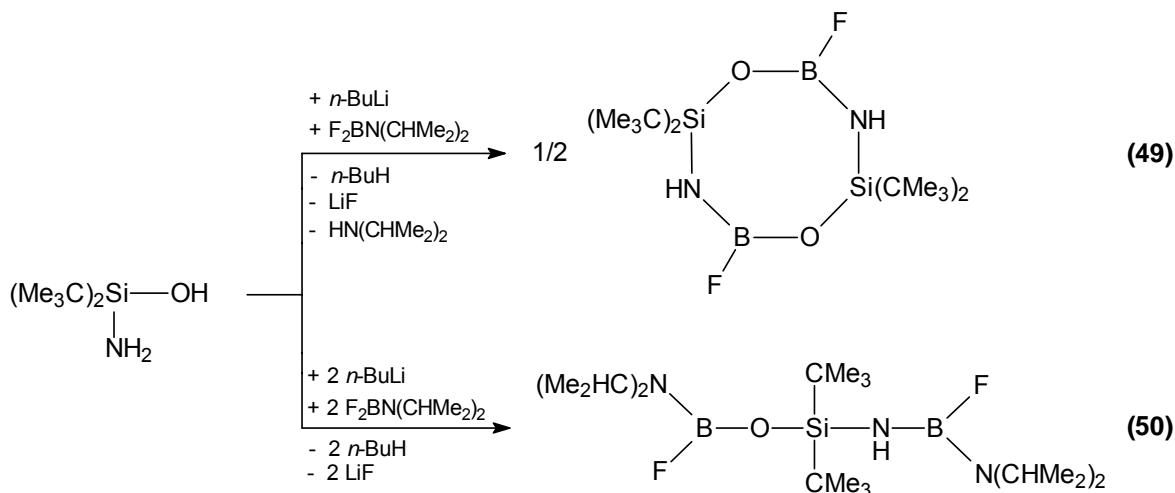
In der Reaktion mit Hauptgruppenelementverbindungen, z. B. mit Borverbindungen, ist es möglich, Heteroatome in die O-Si-N-Kette einzubauen.



### Schema 29

Die Verbindung **48** entsteht als Nebenprodukt.

Verbindung **49** und **50** entstehen in der Reaktion des ein- oder zweifach lithiierten Aminosilanols mit Di-*iso*-propylamino-difluorboran:



### Schema 30

Von der Verbindung **49** liegt eine Röntgenstruktur vor.

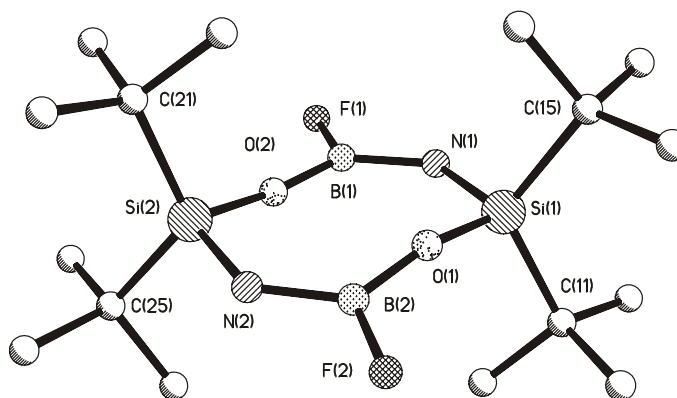
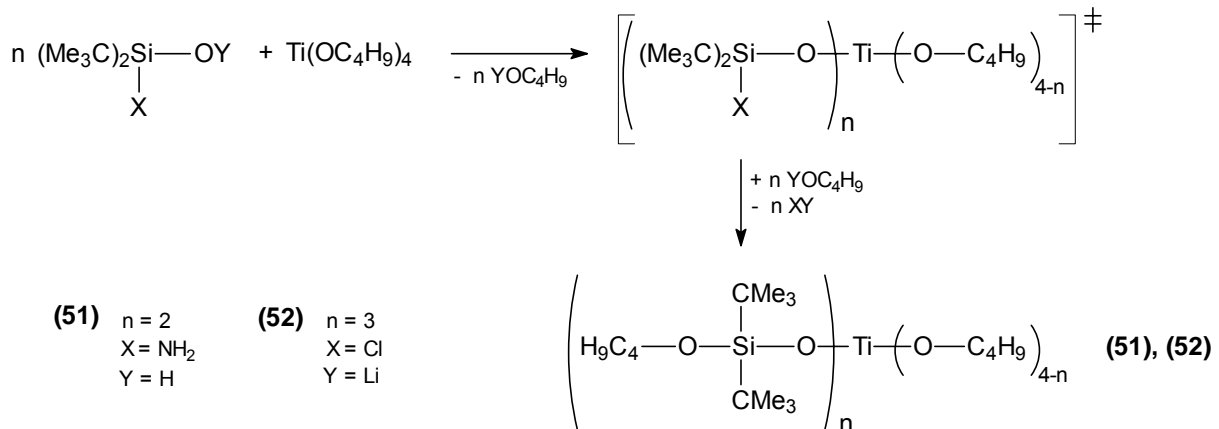


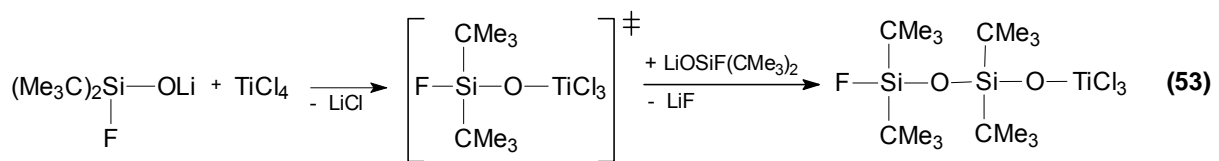
Abbildung 41: Kristallstruktur der Verbindung **49**

Das Aminosilanol hat mit der Hydroxi- und der Aminogruppe zwei funktionelle Gruppen mit drei aciden H-Atomen. Deshalb sollte es sich in der Reaktion mit Übergangmetallelementen ähnlich wie mehrfach funktionelle Silanole verhalten.

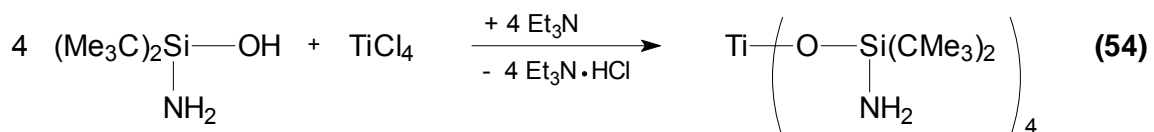
Um das zu prüfen, wurden verschiedene Reaktionen mit Titan- und Zirkonverbindungen durchgeführt:



Gleichung 51



Gleichung 52



Gleichung 53

Bei den aufgeführten Experimenten kommt es durch Nebenreaktionen häufig zum Verlust der funktionellen Gruppen am Silicium. Bei der Reaktion zu Verbindung **54** konnten allerdings alle Aminogruppen erhalten werden. Die folgende Röntgenstrukturanalyse bestätigt das.



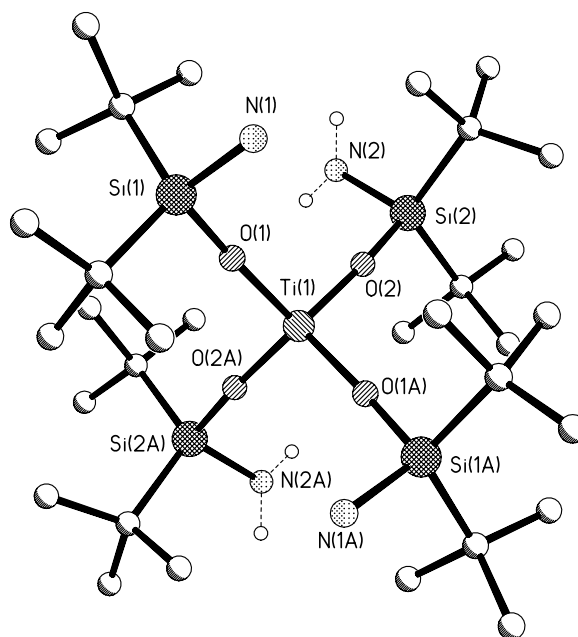
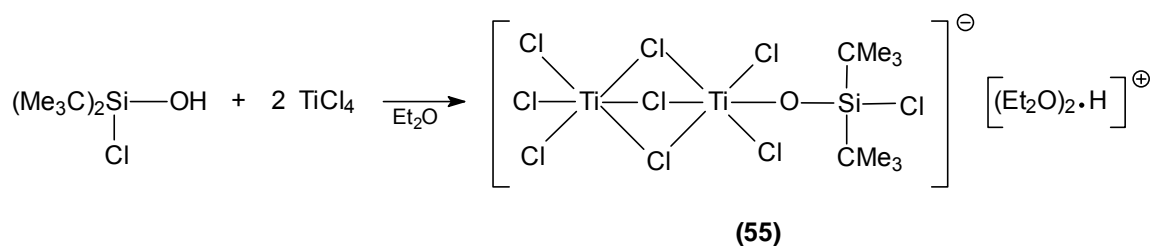


Abbildung 42: Kristallstruktur der Verbindung 54

Es ist die erste Verbindung, die eine Ti-O-Si-N-Sequenz in ihrem Gerüst aufweist. Die Stickstoffatome sind entgegen der Erwartung vollkommen planar.

Setzt man Di-*tert*-butylchlorosilanol mit  $\text{TiCl}_4$  in Diethylether um, erhält man die Komplexverbindung 55.



#### Gleichung 54

Die Verbindung besteht aus einem (Di-*tert*-butylchlorosiloxi)-octa(*tri-μ*<sup>2</sup>-chloro)chloro-dititan(IV)-at-Anion und einem (*μ*<sup>2</sup>-Hydrido)bis(diethylether)-Kation.

Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt der Struktur, bei dem die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Anions aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet wurden. Die Zahlen an den Bindungen entsprechen den jeweiligen Bindungslängen in pm.

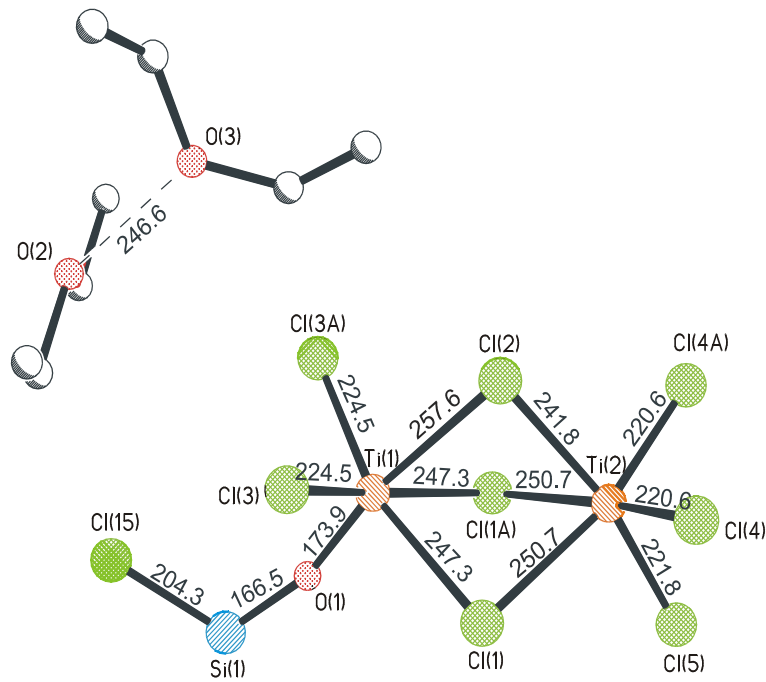
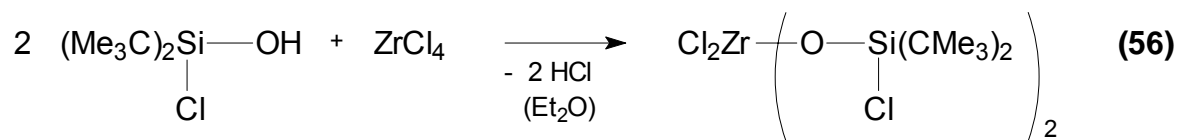


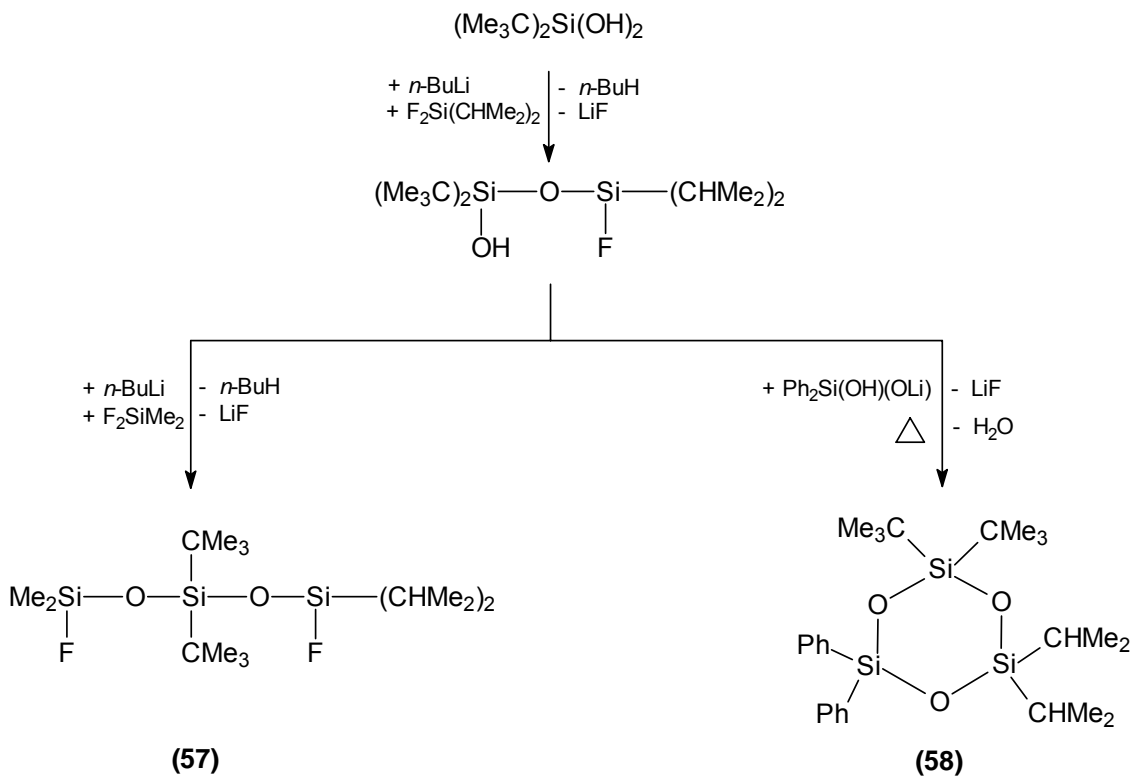
Abbildung 43: Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung 55

In der folgenden Reaktion wurde Di-*tert*-butylchlorsilanol mit  $\text{ZrCl}_4$  umgesetzt.



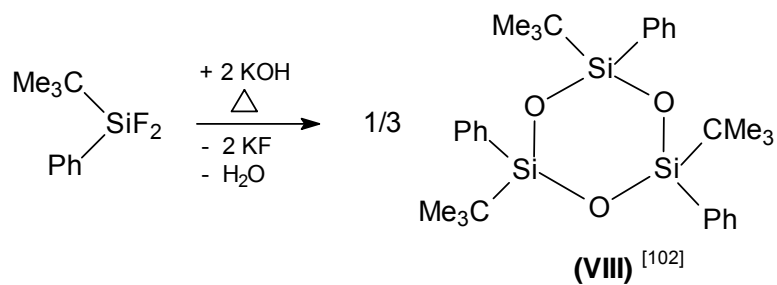
#### Gleichung 55

Verbindung **58** ist das erste Cyclotrisiloxan, bei dem keines der Siliciumatome die gleichen organischen Reste gebunden hat:



Schema 31

Genauso ist es möglich, gezielt Siloxane darzustellen, bei denen jedes einzelne Siliciumatom zwei unterschiedliche organische Reste trägt.



Gleichung 56

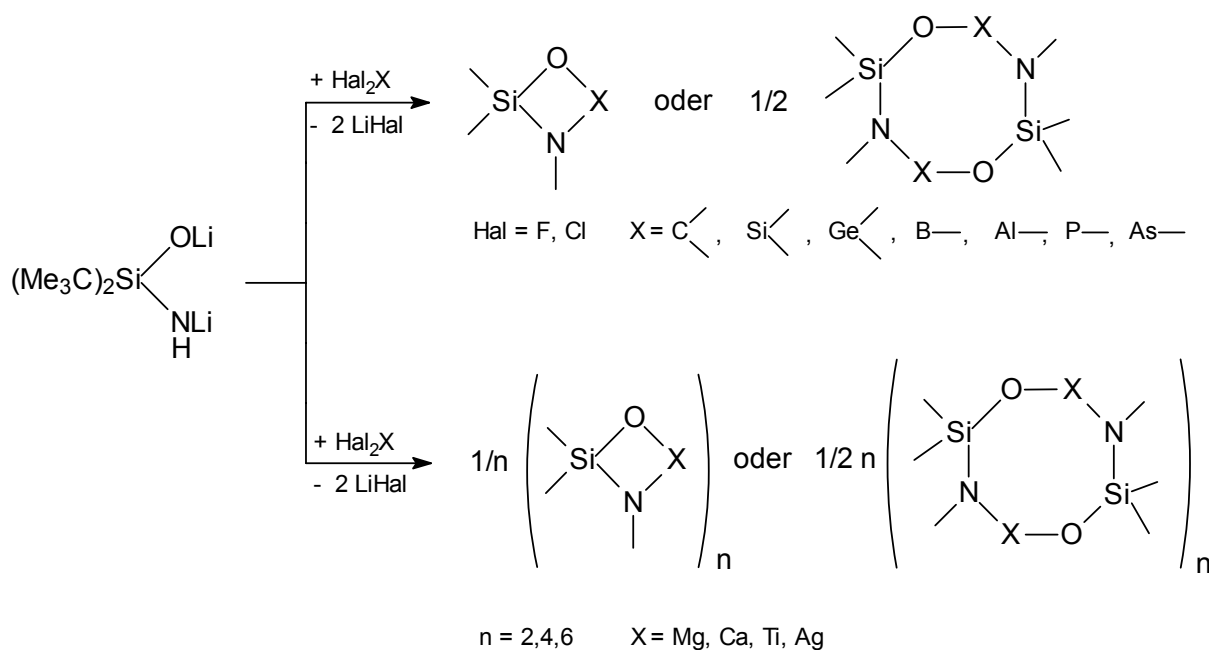
## 5 Ausblick

Die Untersuchungen über das Reaktionsverhalten des metallierten Amino-di-*tert*-butylsilanols mit funktionellen Silanen sind weitestgehend abgeschlossen.

Silandiole und  $\alpha,\omega$ -Siloxandiole sind in den letzten Jahren gezielt zur Synthese von Polysiloxanen mit und ohne Heteroatome eingesetzt worden. Derartige Studien mit Aminosilanolen sind hingegen noch wenig untersucht.

Beispielsweise ließe sich das einfach oder doppelt metallierte Aminosilanol mit kovalenten Elementhalogeniden umsetzen, um neue acyclische und cyclische Verbindungen zu synthetisieren.

Bei länger-kettigen Produkten wird dabei der Übergang von kristallinen zu plastischen Eigenschaften erwartet. Die Ringgröße der Heterocyclen wird je nach Substituentengröße voraussichtlich vier- oder achtatomig sein, z. B.:



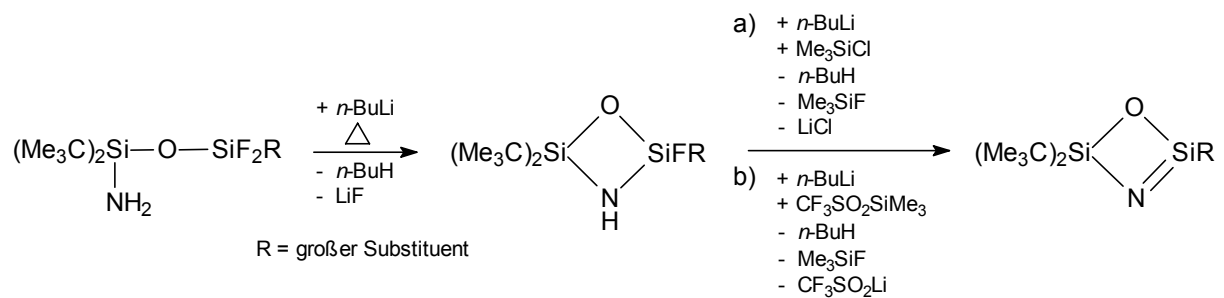
**Schema 32**

Speziell mit Amido-siloxigruppen ist die Synthese von Hetero(poly)aminosiloxanen zu versuchen. Zudem bietet es sich an, Metallamidossiloxigruppen als Liganden in Koordinationsverbindungen zu nutzen. Als Metalle könnten neben Alkalimetallen, auch Erdalkali- und d-Gruppenmetalle verwendet werden. Die entstehenden

Komplexe sollten als Chelate, Kubane oder Prismen kristallisieren und interessante strukturelle Eigenschaften aufweisen.

Die erhaltenen molekularen Verbindungen können anschließend z. T. einer Polymerpyrolyse unterzogen werden, um ihre Eignung als Precursoren für ternäre CSiO-, NSiO- und quarternäre CSiON-keramische Pulver zu testen. Hier besteht eine Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. R. Riedel an der TU Darmstadt.

Weiterhin besitzt die Chemie der Iminosilane großes Potenzial. Eventuell ist es möglich, ausgehend von dem Aminosilanol, ungesättigte SiOSiN-Ringe zu isolieren. Dabei kommen verschiedene Reaktionswege in Frage, z. B.:



**Gleichung 57**

## 6 Präparativer Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Mit Ausnahme der Darstellung der Verbindungen **27** und **VIII** <sup>[107]</sup> erfolgten alle Reaktionen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoff- oder Argon-Schutzgasatmosphäre.

Die Ausgangsverbindungen wurden, sofern nicht im Handel erhältlich, nach im Labor bekannten Vorschriften dargestellt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und über Natriumdraht bzw. über Molekularsieb aufbewahrt.

Die Reinheit der dargestellten Verbindungen wurde mittels Kernresonanzspektroskopie und falls möglich gaschromatographisch kontrolliert.

### 6.2 Darstellungsmethoden für die Verbindungen 1 – 58

Verbindungen **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **7**

Jeweils 0,1 mol Amino-di-*tert*-butylsilanol wird in 200 mL *n*-Hexan gelöst, mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Gemisch auf -70 °C gekühlt und für Verbindung

- 1** die halbäquimolare Menge SiF<sub>4</sub> (plus ein Überschuss von 30 %) eingeleitet.
- 2** die dritteläquimolare Menge SiF<sub>4</sub> (plus ein Überschuss von 30 %) eingeleitet.
- 3** die vierteläquimolare Menge SiF<sub>4</sub> (plus ein Überschuss von 30 %) eingeleitet.

Die Lösungen werden jeweils über einen Zeitraum von sechs Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und dann für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Trennung der Rohprodukte erfolgt durch Umkondensation im Vakuum vom entstandenen Lithiumfluorid. Verbindungen **1** und **2** werden durch fraktionierte Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) rein erhalten, während Verbindung **3** durch Umkristallisation in *n*-Hexan gereinigt wird.

Verbindung **4** und **5** fallen als teilfluoriertes bzw. fluoriertes Produkt von Verbindung **1** an und werden destillativ im Vakuum (ca. 0,01 mbar) voneinander getrennt. Verbindung **6** und **7** sind das fluorierte bzw. hydrolysierte Produkt von Verbindung **2**.

Sie werden ebenfalls im Vakuum (ca. 0,01 mbar) destillativ voneinander getrennt und in *n*-Hexan umkristallisiert.

#### Verbindungen **8** und **9**

In 200 mL *n*-Hexan wird 0,1 mol Di-*tert*-butylchlorsilanol gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Nach einer Stunde Sieden unter Rückfluss wird die Lösung auf -70 °C gekühlt und die halbäquimolare Menge SiF<sub>4</sub> (plus ein Überschuss von 30 %) eingeleitet. Das Gemisch lässt man über einen Zeitraum von sechs Stunden Raumtemperatur annehmen und treibt unter Sieden des *n*-Hexans eine Stunde überschüssiges SiF<sub>4</sub> aus. Anschließend wird das Rohprodukt im Vakuum vom Lithiumfluorid durch Kondensation in eine Kühlfalle getrennt. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) lässt sich Verbindung **8** von Verbindung **9** trennen.

#### Verbindungen **10**, **11**, **12**, **13**, **14** und **15**

Jeweils 0,1 mol Amino-di-*tert*-butylsilanol wird in 200 mL *n*-Hexan gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nach einer Stunde Sieden unter Rückfluss ist die Metallierung abgeschlossen. Für Verbindung

- 10** wird das Gemisch auf -45 °C gekühlt, 0,1 mol (plus ein Überschuss von 5 %) F<sub>3</sub>SiMe eingeleitet und unter Rühren innerhalb von vier Stunden auf Raumtemperatur erwärmt.
- 11** wird bei Raumtemperatur 0,1 mol FSiH(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugetropft.
- 12** wird bei Raumtemperatur 0,1 mol FSiMe<sub>2</sub>Ph zugetropft.
- 13** wird bei -30 °C unter Temperaturkontrolle mit Innenthermometer 0,1 mol F<sub>3</sub>SiPh zugetropft.
- 14** wird bei Raumtemperatur 0,1 mol in 50 mL THF gelöstes F<sub>3</sub>SiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zugetropft.
- 15** wird bei Raumtemperatur 0,1 mol Trifluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)silan zugetropft.

Die jeweilige Reaktionslösung von Verbindung **10**, **12**, **13**, **14** und **15** wird für ein bis zwei Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Die Reaktionslösung von Verbindung **11** wird für acht Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Anschließend werden die Rohprodukte der Verbindungen vom Lithiumfluorid durch Umkondensation im Vakuum getrennt und alle Verbindungen durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Verbindung **10** wird bei Normaldruck destilliert, die Verbindung **11**, **12**, **13**, **14** sowie **15** hingegen bei ca. 0,01 mbar.

#### Verbindung **16**

0,04 mol von Verbindung **12** werden in 150 mL *n*-Hexan und 50 mL THF gelöst und mit 0,04 mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Stunde auf Siedetemperatur gehalten wurde, werden 0,04 mol ClSiMe<sub>3</sub> zugetropft. Das Gemisch siedet dann für weitere drei Stunden, bevor das entstandene LiCl von dem Rohprodukt abfiltriert wird. Durch Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) erhält man das reine Produkt.

#### Verbindungen **17** und **18**

Jeweils 0,04 mol von Verbindung **I** werden in 200 mL *n*-Hexan gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nach einer Stunde Sieden unter Rückfluss ist die Metallierung abgeschlossen. Bei Raumtemperatur werden für Verbindung

**17** 0,04 mol FSiMe<sub>2</sub>Ph zugetropft.

**18** 0,04 mol Cl<sub>2</sub>SiMePh in 50 mL THF zugegeben.

Die Reaktionslösungen von Verbindung **17** und **18** lässt man vier Stunden unter Rückfluss sieden, bevor das Rohprodukt von Verbindung **17** vom Lithiumfluorid durch Umkondensation im Vakuum getrennt wird. Bei Verbindung **18** wird auf eine solche Umkondensation verzichtet und das Lithiumchlorid vom Rohprodukt abfiltriert. Die Reinigung der Verbindungen erfolgt durch fraktionierte Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar).

#### Verbindungen **19**, **20**, **21**, **22**, **23** und **24**

Jeweils 0,03 mol von Verbindung **IV** werden in 200 mL *n*-Hexan gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluss ist die Metallierung abgeschlossen. Für Verbindung

**19** und **20** werden 50 mL THF zugegeben und die Lösungen auf -50 °C gekühlt. 0,03 mol F<sub>3</sub>SiMe (plus ein Überschuss von 5 %) werden eingeleitet. Danach lässt man die Lösung innerhalb von vier Stunden Raumtemperatur annehmen.



**21 und 22** werden die Lösungen auf  $-20\text{ °C}$  gekühlt und  $0,03\text{ mol F}_2\text{SiMe}_2$  (plus ein Überschuss von 5 %) eingeleitet. Die Lösung erwärmt man über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur.

**23 und 24** werden die Reaktionsgemische auf  $-20\text{ °C}$  gekühlt und  $0,03\text{ mol}$  so langsam  $\text{F}_3\text{SiPh}$  zugetropft, dass sich die Lösungstemperatur nicht auf über  $-20\text{ °C}$  erwärmt (Temperaturkontrolle mit einem Innenthermometer). Das Gemisch lässt man über zwei Stunden Raumtemperatur annehmen.

Die Lösungen werden für eine Stunde zum Sieden gebracht und die jeweiligen Rohprodukte durch Umkondensation im Vakuum vom LiF getrennt. Verbindungen **19** und **20** werden durch fraktionierte Destillation bei  $0,5\text{ mbar}$  und die Verbindungen **21**, **22**, **23** und **24** hingegen bei ca.  $0,01\text{ mbar}$  gereinigt.

#### Verbindung 25

In  $200\text{ mL } n\text{-Hexan}$  werden  $0,03\text{ mol}$  1-Amino-3,3-bis(di-*iso*-propyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3-fluor-1,3-disiloxan gelöst und mit  $0,03\text{ mol } n\text{-Butyllithium}$  (23 %ig in *n*-Hexan) während einer Stunde in der Siedehitze metalliert. Die Reaktionslösung wird auf  $-5\text{ °C}$  gekühlt, und es werden  $0,03\text{ mol F}_2\text{SiMe}_2$  (plus ein Überschuss von 5 %) eingeleitet. Die Lösung wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, bevor sie für eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt wird. Die Trennung des Rohprodukts vom LiF erfolgt durch Umkondensation in eine Kühlfalle und anschließend findet die Reinigung durch Destillation im Vakuum (ca.  $0,01\text{ mbar}$ ) statt.

#### Verbindung 26

$0,04\text{ mol}$  von Verbindung **11** werden in  $200\text{ mL } n\text{-Hexan}$  gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde Sieden unter Rückfluss werden bei Raumtemperatur  $0,04\text{ mol F}_2\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$  hinzugegeben. Das Lösungsmittel wird vollständig abdestilliert und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei einer Temperatur von  $128\text{ °C}$  gehalten. Nach dem Abtrennen des Lithiumfluorids im Vakuum erhält man die reine Verbindung **26** durch Destillation im Vakuum (ca.  $0,01\text{ mbar}$ ).

**Verbindung 27**

0,07 mol Difluor-bis(2,4,6-tri-*iso*-propyl)phenylsilan lässt man mit 0,14 mol NaOH in 300 mL wässrigem THF für sechs Stunden unter Rückfluss sieden. Das Rohprodukt entsteht durch Filtration und die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation.

**Verbindung 28**

Zu 0,03 mol Fluor-bis(2,4,6-tri-*iso*-propyl)phenylsilanol wird die äquimolare Menge  $\text{PCl}_5$  gegeben und gut vermengt. Sobald die exotherme Reaktion startet, wird der Reaktionskolben mit flüssiger Luft gekühlt. Entstandenes  $\text{POCl}_3$  wird nach der Reaktion im Vakuum abgezogen. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan erhält man das Produkt.

**Verbindung 29**

0,1 mol  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  wird in 150 mL *n*-Hexan und 50 mL THF gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nachdem die Lösung eine Stunde unter Rückfluss gesiedet hat, ist die Lithiierung abgeschlossen. Die Lösung wird auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und die halbäquimolare Menge  $\text{SiF}_4$  (plus ein Überschuss von 30 %) eingeleitet. Das Gemisch erwärmt man über sechs Stunden auf Raumtemperatur und erhitzt es anschließend eine Stunde auf Siedetemperatur. Das Lithiumfluorid wird durch Umkondensation des Rohproduktes im Vakuum abgetrennt, und das Produkt wird durch Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) rein erhalten.

**Verbindungen 30, 31, 32, 33, 34 und 35**

Jeweils 0,04 mol von Verbindung **I** werden in 200 mL *n*-Hexan gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nach einer Stunde Sieden unter Rückfluss ist die Metallierung abgeschlossen. Für Verbindung

- 30** wird die Lösung auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 0,04 mol  $\text{F}_2\text{SiMe}_2$  (plus ein Überschuss von 5 %) eingeleitet. Die Lösung lässt man innerhalb von drei Stunden Raumtemperatur annehmen.
- 31** wird die Lösung auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 0,04 mol  $\text{F}_3\text{SiMe}$  (plus ein Überschuss von 5 %) eingeleitet. Danach erwärmt man die Lösung innerhalb von vier Stunden auf Raumtemperatur.

- 32** werden 0,04 mol  $F_3SiPh$  in *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt und das Lithiumsalz von **I** wird langsam zugetropft. Unter Rühren erwärmt man das Reaktionsgemisch bis es nach drei Stunden Raumtemperatur erreicht hat.
- 33** werden 0,04 mol  $F_3SiCMe_3$  in *n*-Hexan bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt und das Lithiumsalz von **I** wird langsam zugetropft. Die Lösung wird innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt.
- 34** werden bei Raumtemperatur 0,04 mol  $F_3SiN(SiMe_3)_2$  zugetropft.
- 35** werden 0,04 mol Trifluor(2,4,6-tri-*tert*-butyl)phenylsilan in THF gelöst und bei Raumtemperatur zugegeben.

Die Reaktionslösungen von Verbindung **30**, **31**, **32**, **33** und **34** werden für eine halbe Stunde auf die Siedetemperatur erhitzt, während die Reaktionslösung von Verbindung **35** vier Stunden unter Rückfluss siedet, bevor die jeweiligen Rohprodukte vom Lithiumfluorid durch Umkondensation im Vakuum getrennt werden. Verbindung **34** wird durch Umkristallisation in *n*-Hexan rein erhalten. Die Verbindungen **30**, **32**, **33** und **35** werden durch fraktionierte Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) gereinigt, Verbindung **31** wird im verminderten Druck bei 10 mbar destilliert.

#### Verbindung **36**

0,04 mol von Verbindung **III** werden in 200 mL *n*-Hexan mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) lithiiert, indem die Lösung für eine Stunde unter Rückfluss siedet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und das Gemisch wird für drei Stunden auf ca.  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Das Rohprodukt wird durch Umkondensation im Vakuum vom Lithiumfluorid getrennt und anschließend im Vakuum (ca. 0,01 mbar) destilliert. Zur vollständigen Reinigung von Verbindung **36** wird der Feststoff in *n*-Hexan umkristallisiert.

#### Verbindung **37**

0,03 mol von Verbindung **32** werden in 200 mL *n*-Hexan aufgenommen und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) über vier Stunden bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  lithiiert. Nachdem die Lösung anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, kühlt man die Lösung auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  ab und tropft 0,03 mol  $F_3SiPh$  hinzu. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird im Vakuum durch Umkondensation

des Rohprodukts abgetrennt. Die Reinigung von Verbindung **37** erfolgt destillativ bei ca. 0,01 mbar.

#### Verbindung **38**

In 200 mL *n*-Hexan werden 0,03 mol von Verbindung **33** gelöst. Bei 0 °C wird die äquimolare Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) langsam unter Temperaturkontrolle zugetropft. Nach zwei Stunden erwärmt man die Lösung auf Raumtemperatur, lässt sie noch eine Stunde rühren und kühlt sie dann auf -50 °C ab. 0,03 mol F<sub>3</sub>SiMe (plus ein Überschuss von 5 %) werden eingeleitet. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird im Vakuum durch Umkondensation der Rohprodukte abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation bei ca. 0,01 mbar wird Verbindung **38** gereinigt.

#### Verbindung **39**

Man löst 0,03 mol von Verbindung **31** in 200 mL *n*-Hexan und kühlt die Lösung auf -50 °C. Unter Temperaturkontrolle mit einem Innenthermometer werden 0,03 mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) zugegeben. Innerhalb von sechs Stunden wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer weiteren Stunde kühlt man die Lösung wieder auf -50 °C ab und leitet 0,03 mol F<sub>3</sub>SiMe (plus ein Überschuss von 5 %) ein. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das entstandene LiF wird im Vakuum durch Umkondensation der Rohprodukte abgetrennt. Die Reinigung der Verbindung **39** erfolgt durch Destillation bei 10 mbar.

#### Verbindung **40**

In 100 mL *n*-Hexan werden 0,02 mol von Verbindung **34** vorgelegt und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Die Lösung wird für eine Stunde zum Sieden erhitzt, und anschließend lässt man sie langsam ohne Rühren abkühlen. Verbindung **40** erhält man als kristallinen Feststoff, aus dem durch Umkristallisation in *n*-Hexan röntgentaugliche Einkristalle hervorgehen.

Verbindungen **41** und **42**

0,01 mol von Verbindung **35** wird für Verbindung

**41** in 100 mL *n*-Hexan gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) innerhalb einer Stunde des Siedens metalliert.

**42** in 100 mL THF aufgenommen und mit 0,01 mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nach einer Stunde in der Siedehitze werden 50 mL THF abdestilliert und noch bei gleicher Temperatur 50 mL *n*-Hexan hinzugegeben.

Die jeweilige Lösung wird ohne Rühren langsam abgekühlt. Verbindungen **41** und **42** erhält man in Form von Einkristallen direkt aus der Reaktionslösung.

Verbindungen **43** und **44**

Für Verbindung

**43** löst man 0,02 mol von Verbindung **25** in *n*-Hexan.

**44** löst man 0,02 mol von Verbindung **30** in *n*-Hexan.

Die jeweilige Lösung wird mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt und für eine Stunde auf Siedetemperatur erhitzt. Die Rohprodukte werden vom Lithiumfluorid getrennt, indem sie im Vakuum in eine Kühlfalle umkondensiert werden. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan werden die Verbindungen rein erhalten.

Verbindung **45**

0,02 mol von Verbindung **II** werden in 200 mL *n*-Hexan gelöst und bei 0 °C mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Innerhalb von zwei Stunden lässt man das Gemisch Raumtemperatur annehmen. Die Lösung wird für eine Stunde auf Siedetemperatur erhitzt, bevor das entstandene Lithiumfluorid durch Umkondensation des Rohprodukts im Vakuum abgetrennt wird. Die Reinigung der Verbindung **45** erfolgt durch Destillation im Vakuum bei ca. 0,01 mbar und einer anschließenden Umkristallisation in *n*-Hexan.

Verbindung **46**

Man versetzt 0,03 mol in 300 mL *n*-Hexan gelöstes Amino-di-*tert*-butylsilanol mit der doppeltäquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan). Die Lösung wird für eine Stunde zum Sieden erhitzt und anschließend auf -50 °C gekühlt. Es werden

0,03 mol  $F_3SiMe$  (plus ein Überschuss von 5 %) eingeleitet, bevor die Lösung innerhalb von fünf Stunden auf Raumtemperatur erwärmt wird.

Das Gemisch wird für eine Stunde auf Siedetemperatur erhitzt, bevor das entstandene Lithiumfluorid durch Umkondensation im Vakuum vom Rohprodukt getrennt wird. Die Verbindung **46** wird zunächst im Vakuum bei ca. 0,01 mbar destilliert und anschließend durch Umkristallisation in *n*-Hexan gereinigt.

#### Verbindungen **47** und **48**

Mit 200 mL *n*-Hexan werden 0,05 mol Amino-di-*tert*-butylsilanol in Lösung gebracht. Nach der Zugabe von 0,05 mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) und einer Stunde Sieden unter Rückfluss ist die Metallierung abgeschlossen und man lässt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Zugabe von 0,05 mol Difluor(2,4,6-tri-*tert*-butyl)phenylboran wird die Lösung für vier Stunden am Siedepunkt gehalten. Die Rohprodukte werden durch Umkondensation im Vakuum vom LiF getrennt. Verbindung **47** wird durch Destillation bei ca. 0,01 mbar rein erhalten, während Verbindung **48** durch Umkristallisation in *n*-Hexan gereinigt wird.

#### Verbindungen **49** und **50**

Es werden jeweils 0,02 mol Amino-di-*tert*-butylsilanol in 200 mL *n*-Hexan gelöst und für Verbindung

**49** mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nachdem die Lösung eine Stunde gesiedet hat, werden 0,02 mol Di-*iso*-propylamino-difluorboran bei Raumtemperatur zugetropft.

**50** mit der doppeltäquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Das Gemisch wird erst eine Stunde auf Siedetemperatur gehalten und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend werden 0,04 mol Di-*iso*-propylamino-difluorboran zugegeben.

Die Reaktionsgemische werden für zwei Stunden auf Siedetemperatur erhitzt, bevor die Rohprodukte durch Umkondensation im Vakuum vom Lithiumfluorid abgetrennt werden. Verbindung **49** wird durch Umkristallisation in *n*-Hexan gereinigt, während Verbindung **50** im Vakuum (ca. 0,01 mbar) destilliert wird.

**Verbindung 51**

0,04 mol Amino-di-*tert*-butylsilanol werden mit 0,02 mol Tetra-*n*-butoxitan in 300 mL Diethylether bei Raumtemperatur vermischt und zum Sieden erwärmt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Gemisch für drei Stunden erhitzt. Durch Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) und Umkondensation wird Verbindung **51** sauber erhalten.

**Verbindung 52**

In 300 mL *n*-Hexan werden 0,06 mol Di-*tert*-butylchlorsilanol mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Die Lösung wird eine Stunde auf Siedetemperatur gehalten und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor 0,02 mol Tetra-*n*-butoxitan hinzugegeben werden. Die Reaktionslösung wird für zwei weitere Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Durch Zentrifugieren wird das entstandene Lithiumbutanolat von der überstehenden Lösung getrennt. Diese überstehende Lösung wird im Vakuum (ca. 0,01 mbar) destilliert und man erhält Verbindung **52**.

**Verbindung 53**

0,05 mol Di-*tert*-butylfluorsilanol werden mit 0,05 mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) in 200 mL *n*-Hexan lithiiert, indem die Lösung für eine Stunde in der Siedehitze rührt. Nachdem man die Lösung auf -10 °C abgekühlt hat, werden 0,05 mol TiCl<sub>4</sub> hinzugetropft. Die Innentemperatur darf dabei -10 °C nicht überschreiten (Kontrolle der Temperatur mit einem Innenthermometer). Das entstandene Lithiumfluorid wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung im Vakuum (ca. 0,01 mbar) destilliert. Durch Umkristallisation in *n*-Hexan wird Verbindung **53** rein erhalten.

**Verbindung 54**

In 200 mL *n*-Hexan werden 0,1 mol Amino-di-*tert*-butylsilanol mit 0,1 mol Et<sub>3</sub>N (plus ein Überschuss von 10 %) bei 0 °C vorgelegt und mit 0,025 mol TiCl<sub>4</sub> versetzt. Das Gemisch wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde auf Siedetemperatur gehalten. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan wird Verbindung **54** gereinigt.

Verbindungen **55** und **56**

In jeweils 200 mL Diethylether werden 0,1 mol Di-*tert*-butylchlorsilanol gelöst. Für Verbindung

**55** werden 0,1 mol  $\text{TiCl}_4$  zugegeben.

**56** werden 0,05 mol  $\text{ZrCl}_4$  zugegeben.

Das jeweilige Reaktionsgemisch wird für 30 Stunden gerührt, bevor das Lösungsmittel abdestilliert und der zurück bleibende Feststoff in  $\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert wird.

Verbindung **57**

0,04 mol 1,1-Di-*tert*-butyl-3-fluor-1-hydroxi-3,3-di-*iso*-propyl-1,3-disiloxan werden in 200 mL *n*-Hexan gelöst und mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) während einer Stunde Siedens metalliert. Das entstandene Lithiumsalz wird langsam zu einer  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  kalten *n*-Hexanlösung getropft, in die zuvor 0,04 mol  $\text{F}_2\text{SiMe}_2$  (plus ein Überschuss von 5 %) einkondensiert wurden. Das Gemisch lässt man eine Stunde bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  rühren, bevor man es innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, im Vakuum vom Lithiumfluorid durch Umkondensation getrennt und dann im Vakuum (ca. 0,01 mbar) destillativ aufgearbeitet.

Verbindung **58**

In 200 mL *n*-Hexan werden 0,04 mol Diphenylsilandiol gelöst und mit 0,04 mol *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Das Gemisch wird bis zur vollständigen Lithiierung eine Stunde auf Siedetemperatur erhitzt. Nachdem sich die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt hat, werden 0,04 mol 1,1-Di-*tert*-butyl-3-fluor-1-hydroxi-3,3-di-*iso*-propyl-1,3-disiloxan in 50 mL THF zugetropft. Die Lösung wird für zwei Stunden auf Siedehitze gehalten, bevor das  $\text{LiF}$  im Vakuum durch Umkondensation des Rohproduktes in eine Kühlfalle abgetrennt wird. Durch Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) erhält man Verbindung **58**.



### 6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die verwendeten Lösungsmittel werden abdestilliert oder in Kühlfallen einkondensiert. Falls sie nicht wiederverwendbar sind, werden sie nach halogenierten und nicht halogenierten Lösungsmittelabfällen getrennt, in den dafür bereit gestellten Behältern gesammelt und der zentralen Entsorgung zugeführt.

Aceton, das zur Reinigung von Glasgeräten dient, wird destillativ aufgearbeitet.

Die ebenfalls zur Reinigung von Glasgeräten dienende ethanolische Kaliumhydroxidlösung wird in regelmäßigen Abständen eingeeengt und in den vorgesehenen Behältern der zentralen Entsorgung übergeben.

Säurebäder werden mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und dem kommunalen Abwassernetz zugeführt.

Natriumreste, die zum Trocknen der Lösungsmittel gebraucht wurden, werden mit *iso*-Propanol oder Ethanol zersetzt und dann dem alkalischen Ethanol-Reinigungsbad zugeführt. Andere Trockenmittel wie KOH oder  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  werden nach vollständiger Hydrolyse zu den Basen- bzw. Säureabfällen gegeben.

Alle in den bereitgestellten Behältern gesammelten Abfälle werden gemäß dem Chemikaliengesetz deklariert und in die ausliegenden Listen eingetragen.

## 7 Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen

### 7.1 Verwendete Messgeräte und Methoden

Die Schmelzpunktbestimmungen kristalliner Verbindungen erfolgte in einer Apparatur nach Dr. Tottoli in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

Die Molmassenbestimmungen wurden massenspektroskopisch an einem Finnigan MAT 8200 oder einem Finnigan MAT 9500 durch Elektronenstoßionisation (E. I.) mit einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV vorgenommen. Neben dem Molekülpeak werden weitere charakteristische Molekülfragmente aufgeführt. Die Massenzahl ( $m/z$ ) wird in [u] und die relative Intensität in Bezug auf den Basispeak (100 %) angegeben.

Auf den folgenden Seiten sind Summenformel, molare Masse, Ausbeute, Siede- bzw. Festpunkt, massenspektrometrische Ergebnisse, chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm, Signalformen und Kopplungskonstanten J in Hz der dargestellten Verbindungen angegeben. Folgende Abkürzungen beschreiben den jeweiligen Aufspaltungstyp des Signals: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett), m (Multiplett). Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale wird zudem die Anzahl der Protonen aus den Integrationen genannt.

Bei der Anfertigung der  $^1\text{H}$ -,  $^7\text{Li}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ -, und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurde ein Bruker AM 250- oder ein Bruker Avance 500-MHz-Kernresonanzspektrometer verwendet. Die  $^{19}\text{F}$ - und zum Teil die  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen erfolgten an einem Bruker Avance 200-MHz-Kernresonanzspektrometer. Die Konzentration der zu vermessenden Proben betrug ca. 30 % in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Für die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Messungen wurden ca. 5 %ige Lösungen angefertigt.

Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beziehen sich auf das Restwasserstoffsignal der verwendeten deuterierten Lösungsmittel. Für die  $^7\text{Li}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{15}\text{N}$ -,  $^{19}\text{F}$ -, und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden externe Standard-Substanzen ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{H}_3\text{CNO}_2$ , TMS) zur Eichung eingesetzt.

Soweit nicht anders angegeben, wurden die  $^7\text{Li}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren protonenentkoppelt aufgenommen.

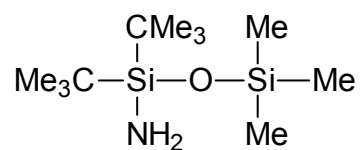
Dr. M. Noltemeyer und H.-G. Schmidt des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen lösten die Röntgenstrukturen. Die Datensammlung erfolgte an einem Siemens-Stoe-Vierkreis-Diffraktometer mit graphitmonochromatischer MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm). Die Strukturen wurden mit direct methods<sup>[108]</sup> gelöst und nach F<sup>2</sup>-Werten (Kleinste-Fehler-Quadrat-Verfahren) mit SHELXL-97<sup>[109]</sup> verfeinert. Molekülstrukturen und ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in den entsprechenden Kapiteln beschrieben.

Alle quantenchemischen Berechnungen dieser Arbeit stammen von Priv. Doz. Dr. S. Schmatz am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Göttingen. Für die Berechnungen wurde der Variant B3LYP und das große 6-311+G(2d,p) Basisset verwendet. Die angegebenen Energiewerte beziehen sich auf das jeweils stabilste Isomer, welchem der Energieinhalt 0 kcal/mol zugeordnet wird. Es werden demnach keine Gesamtenergien angegeben, sondern Energiedifferenzen.

## 7.2 Charakteristische Daten verwendeter, literaturbekannter Verbindungen

Für die vorliegende Arbeit wurden die in der Literatur beschriebenen Verbindungen **I**<sup>[57]</sup>, **II**<sup>[13]</sup>, **III**<sup>[65]</sup>, **IV**<sup>[13]</sup>, **V**<sup>[13,41]</sup>, **VI**<sup>[68,69,70]</sup>, **VII**<sup>[13]</sup> und **VIII**<sup>[107]</sup> erneut synthetisiert, um mit ihnen weiterführende Reaktionen durchzuführen. Fehlende spektroskopische bzw. kristallstrukturanalytische Daten wurden ergänzt und bereits existierende Daten zur Vollständigkeit der Datensammlung übernommen.

**1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (I)** <sup>[57]</sup>



Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>29</sub>NOSi<sub>2</sub>

Molare Masse: 247,53 g/mol

Ausbeute: 92 %

Siedepunkt: 90 °C / 20 mbar

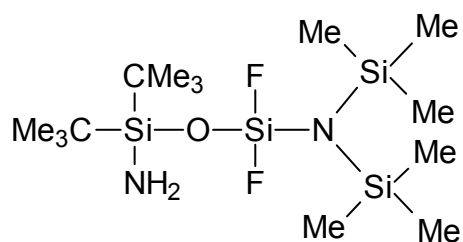
Massenspektrum: (E. l.) m/z [u] 247 (22 %) [M]<sup>+</sup>

190 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	0,97	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,12	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	27,77	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	19,65	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	2,12	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
δ <sup>15</sup> N [ppm]	-373,90	NH <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> =	72,3 Hz
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	5,40	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	-11,91	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		

**1-Amino-3-bis(trimethylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-1,3-disiloxan (II)** <sup>[13]</sup>



Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>38</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>4</sub>

Molare Masse: 400,80 g/mol

Ausbeute: 85 %

Siedepunkt: 102 °C / 0,02 mbar

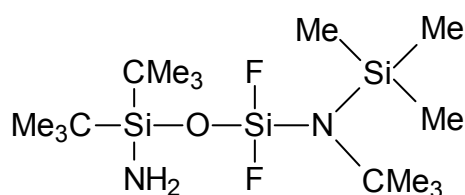
Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 385 (38 %) [M-Me]<sup>+</sup>

343 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	1,01	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
	0,23	CH <sub>3</sub>	t	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> =	0,9 Hz	18 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	27,57	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	19,66	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	3,59	CH <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	1,6 Hz	
δ <sup>19</sup> F [ppm]	32,64	F	s			
δ <sup>15</sup> N [ppm]	-373,71	NH <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> =	74,3 Hz	
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	6,16	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	1,5 Hz	
	-8,40	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	-85,45	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	206,9 Hz	

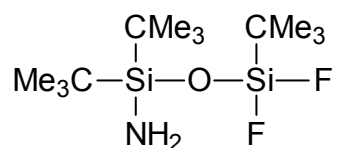
**1-Amino-3-(*tert*-butyl(trimethylsilyl))amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-1,3-disiloxan (III) <sup>[65]</sup>**



Summenformel:	C <sub>15</sub> H <sub>38</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>3</sub>
Molare Masse:	384,73 g/mol
Ausbeute:	71 %
Siedepunkt:	97 °C / 0,01 mbar
Massenspektrum:	(E. I.) m/z [u] 384 (1 %) [M] <sup>+</sup> 369 (32 %) [M-Me] <sup>+</sup> 327 (50 %) [M-CMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,37	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> =	1,5 Hz	9 H
	1,01	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
	0,86	NH <sub>2</sub>	s			2 H
	0,25	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> =	1,2 Hz	9 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	54,07	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =	0,8 Hz	
	33,53	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	2,3 Hz	
	27,55	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	19,63	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	4,95	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	2,5 Hz	
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-373,88	NH <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> =	74,1 Hz	
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	34,38	F	s			
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	3,72	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	1,0 Hz	
	-8,60	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	0,4 Hz	
	-84,14	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	211,1 Hz	

**1-Amino-1,1,3-tri-*tert*-butyl-3,3-difluor-1,3-disiloxan (IV)** <sup>[13]</sup>Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>29</sub>F<sub>2</sub>NOSi<sub>2</sub>

Molare Masse: 297,53 g/mol

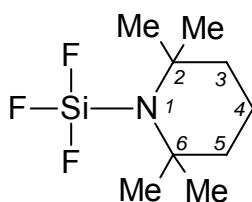
Ausbeute: 87 %

Siedepunkt: 45 °C / 0,5 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 240 (56 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	2,12	NH <sub>2</sub>	s		2 H
	1,10	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
	1,06	NSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	27,50	NSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	25,44	FSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =	0,5 Hz
	19,61	NSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	15,83	FSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	21,9 Hz
δ <sup>19</sup> F [ppm]	18,2	F	s		
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	-8,3	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	-62,8	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	288,3 Hz

Trifluor(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)silan (V) <sup>[13,41]</sup>



Summenformel: C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>NSi  
 Molare Masse: 225,33 g/mol  
 Ausbeute: 32 %  
 Siedepunkt: 37 °C / 9 mbar

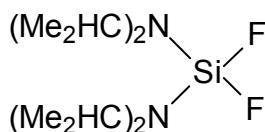
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,67 - 1,47	C <sub>3,4,5</sub> H <sub>2</sub> **	m			6 H
	1,33	CH <sub>3</sub>	q	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> =	1,2 Hz	12 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	52,15	C <sub>2,6</sub>	q	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =	1,0 Hz	
	40,57	C <sub>3,5</sub>	q	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	1,8 Hz	
	31,28	CH <sub>3</sub>	q	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	2,0 Hz	
	16,81	C <sub>4</sub>	s			
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	28,20	F	s			
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-83,64	Si	q	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	217,8 Hz	

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett



**Bis(di-*iso*-propyl)amino-difluorsilan (VI)** [68,69,70]



Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si

Molare Masse: 266,45 g/mol

Ausbeute: 38 %

Siedepunkt: 40 °C / 0,01 mbar

Festpunkt: 33 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 266 (12 %) [M]<sup>+</sup>

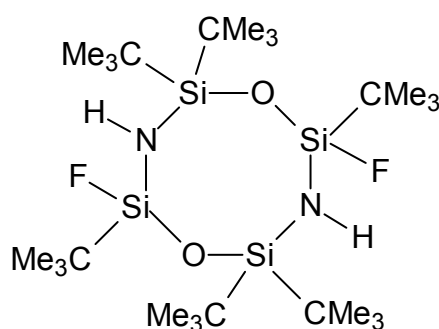
251 (91 %) [M-Me]<sup>+</sup>

223 (29 %) [M-CHMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	3,39 - 3,23	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept/t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,74 Hz	4 H
				<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 0,97 Hz	
	1,15	CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6,76 Hz	24 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	44,63	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,3 Hz	
	23,68	CH( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,1 Hz	
δ <sup>19</sup> F [ppm]	31,39	F	s		
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	-59,56	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 237,4 Hz	

**2,4,4,6,8,8-Hexa-*tert*-butyl-2,6-difluor-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (VII)** <sup>[13]</sup>



Summenformel:  $C_{24}H_{56}F_2N_2O_2Si_4$

Molare Masse: 555,05 g/mol

Ausbeute: 31 % (cis : trans = 40 : 60)

Siedepunkt: 115 °C / 0,01 mbar

Festpunkt: 235 °C

Massenspektrum: (E. l.) m/z [u] 554 (3 %) [M]<sup>+</sup>

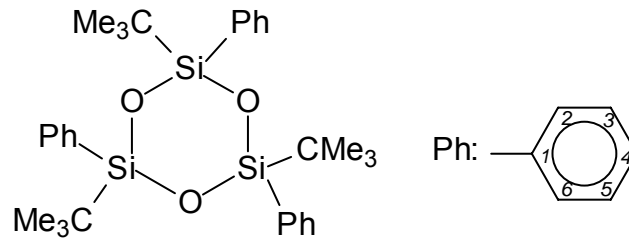
497 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	0,93	Si(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> cis	s		18 H
	0,92	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis/trans	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 0,71 Hz	18 H
	0,90	Si(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> trans	s		18 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	27,77	Si(C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> cis	s		
	27,64	Si(C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> trans	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 1,4 Hz	
	27,59	Si(C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> trans	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 2,3 Hz	
	27,51	Si(C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> cis	d/d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 2,1 Hz	
				<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 0,9 Hz	
	26,59	FSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	s		
	26,48	FSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	s		
	21,16	Si( <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> cis	s		
	20,95	Si( <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> cis**	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,3 Hz	
	20,90	Si( <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> trans	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 1,4 Hz	
	17,85	FSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 24,2 Hz	
	17,68	FSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 23,6 Hz	

$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	33,6	F	s	
	33,5	F	s	
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-9,0	Si(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	
	-43,1	SiF	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 281,1 Hz
	-43,4	SiF	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 280,1 Hz

\*\* Überlagerung der Signale zum Triplett

**2,4,6-Tri-*tert*-butyl-2,4,6-triphenyl-1,3,5-trioxa-2,4,6-trisilacyclohexan (VIII)** <sup>[107]</sup>


Summenformel:  $C_{30}H_{42}O_3Si_3$

Molare Masse: 534,91 g/mol

Ausbeute: 35 % (cis : trans = 40 : 60)

Siedepunkt: 130 °C / 0,02 mbar

Festpunkt: 198 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 534 (1 %)  $[M]^+$

519 (3 %)  $[M-Me]^+$

477 (100 %)  $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

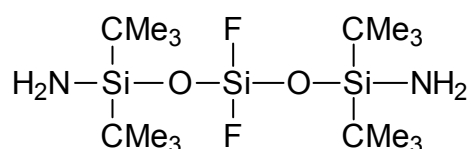
$\delta$ $^1H$ [ppm]	8,83 - 7,10	$C_6H_5$ cis/trans**	m	30 H
	1,11	$C(CH_3)_3$ cis	s	27 H
	0,95	$C(CH_3)_3$ trans	s	18 H
	0,73	$C(CH_3)_3$ trans	s	9 H

$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	134,61	$C_{2,6}$ trans	s
	134,58	$C_{2,6}$ trans	s
	134,57	$C_{2,6}$ cis	s
	133,84	$C_1$ trans	s
	133,80	$C_1$ trans	s
	133,58	$C_1$ cis	s
	129,84	$C_4$ trans	s
	129,67	$C_4$ trans	s
	129,41	$C_4$ cis	s
	127,45	$C_{3,5}$ trans	s
	127,18	$C_{3,5}$ trans	s

	126,81	C <sub>3,5</sub> cis	S
	26,20	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	S
	25,48	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	S
	25,16	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	S
	19,21	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	S
	19,00	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	S
	18,80	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	S
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-22,72	Si trans	S
	-23,20	Si trans	S
	-23,58	Si cis	S

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

## 7.3 Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen 1 – 58

1,5-Diamino-1,1,5,5-tetra-*tert*-butyl-3,3-difluor-1,3,5-trisiloxan (1)

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_3$

Molare Masse: 414,75 g/mol

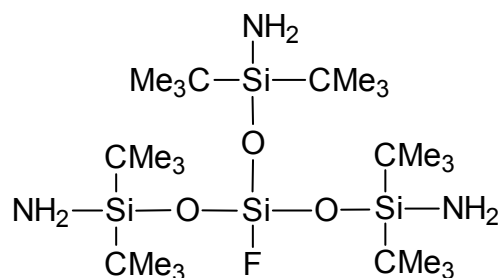
Ausbeute: 12 %

Siedepunkt: 74 °C / 0,008 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 357 (18 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,00	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s	36 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	27,45	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	19,58	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	13,07	F	s	
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-8,16	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	s	
	-108,42	$\text{SiF}_2$	t	$^1J_{\text{SiF}} = 170,1 \text{ Hz}$

Fluor-tris(amino-di-*tert*-butyl)siloxisilan (2)

Summenformel:  $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{FN}_3\text{O}_3\text{Si}_4$

Molare Masse: 570,09 g/mol

Ausbeute: 8 %

Siedepunkt: 127 °C / 0,006 mbar

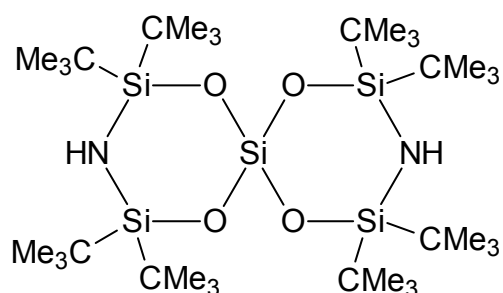
Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 569 (1 %)  $[\text{M}]^+$

512 (100 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	0,99	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s		54 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	27,66	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	$^5\text{J}_{\text{CF}} =$	0,5 Hz
	19,67	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	$^4\text{J}_{\text{CF}} =$	0,3 Hz
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	26,01	F	s		
$\delta$ $^{15}\text{N}$ [ppm]	-372,97	$\text{NH}_2$	t	$^1\text{J}_{\text{NH}} =$	73,4 Hz
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-9,60	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	d	$^3\text{J}_{\text{SiF}} =$	0,3 Hz
	-107,88	SiF	d	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	173,9 Hz

**4,4,6,6-Tetra-*tert*-butyl-1,3-dioxa-5-aza-2,4,6-trisilacyclohexan-(2)-spiro-(2')-4',4',6',6'-tetra-*tert*-butyl-1',3'-dioxa-5'-aza-2',4',6'-trisilacyclohexan (3)**



Summenformel:  $C_{32}H_{74}N_2O_4Si_5$

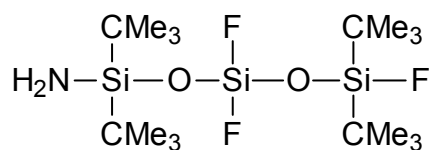
Molare Masse: 691,37 g/mol

Ausbeute: 26 %

Festpunkt: > 240 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 633 (100 %)  $[M-CMe_3]^+$   
576 (61 %)  $[M-2CMe_3]^+$   
519 (38 %)  $[M-3CMe_3]^+$



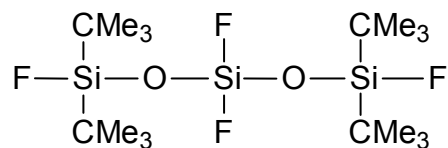
**1-Amino-1,1,5,5-tetra-*tert*-butyl-3,3,5-trifluor-1,3,5-trisiloxan (4)**

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>  
 Molare Masse: 417,73 g/mol  
 Ausbeute: 31 %  
 Siedepunkt: 74 °C / 0,008 mbar  
 Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 360 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	1,04	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	1,00	NSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	27,38	NSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	26,41	FSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =	0,7 Hz
	19,59	FSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	19,6 Hz
	19,52	NSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
δ <sup>19</sup> F [ppm]	12,30	SiF <sub>2</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>FF</sub> =	2,4 Hz
	4,26	SiF	s		
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	-7,48	SiNH <sub>2</sub>	s		
	-13,85	SiF	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	315,6 Hz
	-109,54	SiF <sub>2</sub>	t/d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	168,5 Hz
				<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	0,3 Hz

**1,1,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1,3,3,5-tetrafluor-1,3,5-trisiloxan (5)**



Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{O}_2\text{Si}_3$

Molare Masse: 420,71 g/mol

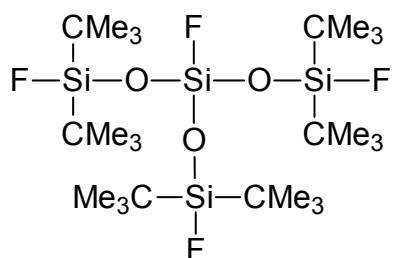
Ausbeute: 58 %

Siedepunkt: 51 °C / 0,006 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 363 (100 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,05	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	d	$^4\text{J}_{\text{HF}} =$	1,06 Hz	36 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	26,34	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s			
	19,61	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	$^2\text{J}_{\text{CF}} =$	14,4 Hz	
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	11,67	$\text{SiF}_2$	s			
	4,17	$\text{SiF}$	s			
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-13,05	$\text{SiF}$	d	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	312,7 Hz	
	-110,64	$\text{SiF}_2$	t	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	167,6 Hz	

Fluor-tris(di-*tert*-butylfluor)siloxisilan (6)

Summenformel:  $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{F}_4\text{O}_3\text{Si}_4$

Molare Masse: 579,02 g/mol

Ausbeute: 68 %

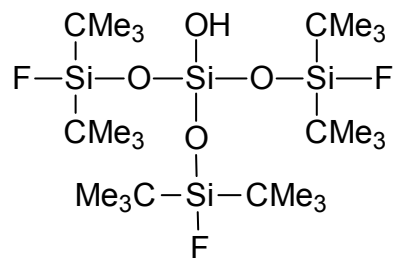
Festpunkt: 76 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 521 (100 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,04	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	d	$^4\text{J}_{\text{HF}} =$	1,0 Hz	54 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	26,46	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s			
	19,57	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	$^2\text{J}_{\text{CF}} =$	14,9 Hz	
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	23,31	$\text{FSiO}_3$	s			
	5,17	$\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	s			
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-14,45	$\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	d	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	315,0 Hz	
	-111,09	$\text{FSiO}_3$	d/q	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	169,9 Hz	
				$^3\text{J}_{\text{SiF}} =$	0,7 Hz	

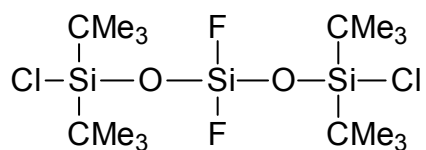
### Tris(di-*tert*-butylfluor)siloxisilanol (7)



Summenformel:  $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{F}_3\text{O}_4\text{Si}_4$   
 Molare Masse: 577,03 g/mol  
 Ausbeute: 12 %  
 Siedepunkt: 130 °C / 0,01 mbar  
 Festpunkt: 47 °C  
 Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 519 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,04	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		54 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	26,63	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	19,64	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	15,1 Hz
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	5,61	F	s		
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-15,21	SiF	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	313,3 Hz
	-102,06	SiO <sub>4</sub>	q	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	0,7 Hz

**1,1,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1,5-dichlor-3,3-difluor-1,3,5-trisiloxan (8)**

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2\text{Si}_3$

Molare Masse: 453,62 g/mol

Ausbeute: 22 %

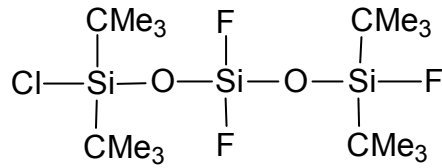
Siedepunkt: 76 °C / 0,007 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 395 (10 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,10	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s	36 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	26,78	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	22,52	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	13,89	F	s	
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	9,63	SiCl	s	
	-110,12	SiF <sub>2</sub>	t	$^1J_{\text{SiF}} = 170,5 \text{ Hz}$

**1,1,5,5-Tetra-*tert*-butyl-1-chlor-3,3,5-trifluor-1,3,5-trisiloxan (9)**



Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClF}_3\text{O}_2\text{Si}_3$

Molare Masse: 437,16 g/mol

Ausbeute: 56 %

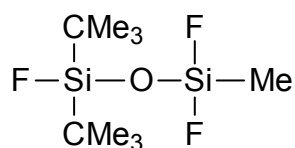
Siedepunkt: 62 °C / 0,007 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 379 (40 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,10	$\text{ClSiC}(\text{CH}_3)_3$	s			18 H
	1,05	$\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	d	$^4\text{J}_{\text{HF}} =$	1,60 Hz	18 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	26,75	$\text{ClSiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s			
	26,39	$\text{FSiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s			
	22,52	$\text{ClSi}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s			
	19,61	$\text{FSi}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	$^2\text{J}_{\text{CF}} =$	14,4 Hz	
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	13,28	$\text{SiF}_2$	s			
	5,34	$\text{SiF}$	s			
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	9,52	$\text{SiCl}$	s			
	12,95	$\text{SiF}$	d	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	317,0 Hz	
	-110,42	$\text{SiF}_2$	t	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	169,0 Hz	

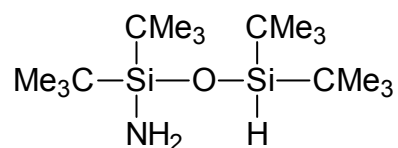
**1,1-Di-*tert*-butyl-1,3,3-trifluor-3-methyl-1,3-disiloxan (10)**



Summenformel:	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{F}_3\text{OSi}_2$
Molare Masse:	258,43 g/mol
Ausbeute:	41 %
Siedepunkt:	135 °C / 1013 mbar
Massenspektrum:	(E. I.) m/z [u] 258 (18 %) $[\text{M}]^+$ 201 (16 %) $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,04	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	d	$^4\text{J}_{\text{HF}} =$	1,08 Hz	18 H
	0,38	$\text{CH}_3$	t	$^3\text{J}_{\text{HF}} =$	4,14 Hz	3 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	26,35	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	$^3\text{J}_{\text{CF}} =$	0,5 Hz	
	19,53	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	$^2\text{J}_{\text{CF}} =$	14,6 Hz	
	-8,06	$\text{CH}_3$	t	$^2\text{J}_{\text{CF}} =$	24,8 Hz	
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	31,38	$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{F}_2$	d	$^4\text{J}_{\text{FF}} =$	0,8 Hz	
	3,93	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3\text{F}$	t	$^4\text{J}_{\text{FF}} =$	0,8 Hz	
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-13,59	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	d/t	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	315,1 Hz	
				$^3\text{J}_{\text{SiF}} =$	0,4 Hz	
	-59,15	$\text{Si}(\text{CH}_3)$	t/d	$^1\text{J}_{\text{SiF}} =$	259,8 Hz	
				$^3\text{J}_{\text{SiF}} =$	0,2 Hz	

**1-Amino-1,1,3,3-tetra-*tert*-butyl-1,3-disiloxan (11)**Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>39</sub>NOSi<sub>2</sub>

Molare Masse: 317,66 g/mol

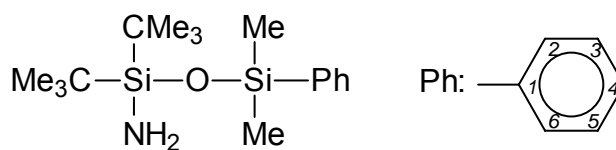
Ausbeute: 83 %

Siedepunkt: 61 °C / 0,02 mbar

Massenspektrum: (E. l.) m/z [u] 317 (1 %) [M]<sup>+</sup>260 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	4,51	SiH	s		1 H
	0,95	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,96	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	28,26	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	27,60	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	20,48	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	20,18	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
δ <sup>15</sup> N [ppm]	-370,81	NH <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> =	73,5 Hz
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	5,17	SiH	s		
	-12,46	SiN	s		



**1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3-phenyl-1,3-disiloxan (12)**

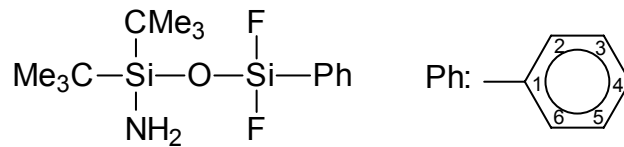
Summenformel:	$C_{16}H_{31}NOSi_2$
Molare Masse:	309,59 g/mol
Ausbeute:	88 %
Siedepunkt:	96 °C / 0,009 mbar
Massenspektrum:	(E. I.) m/z [u] 294 (4 %) [M-Me] <sup>+</sup> 252 (100 %) [M-CMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	7,72 - 7,43	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	m	5 H
	1,07	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	18 H
	0,79	NH <sub>2</sub>	s	2 H
	0,50	CH <sub>3</sub>	s	6 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	140,08	C <sub>4</sub>	s	
	133,52	C <sub>2,6</sub>	s	
	133,15	C <sub>1</sub>	s	
	127,64	C <sub>3,5</sub>	s	
	27,83	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	19,71	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	1,01	CH <sub>3</sub>	s	
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-373,50	NH <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> = 73,1 Hz
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-3,87	Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	s	
	-10,98	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	

\*\* Überlagerung der Signale zum Multiplett

**1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-3-phenyl-1,3-disiloxan (13)**



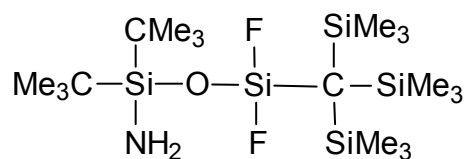
Summenformel:  $C_{14}H_{25}F_2NOSi_2$   
 Molare Masse: 317,52 g/mol  
 Ausbeute: 78 %  
 Siedepunkt: 60 °C / 0,03 mbar  
 Massenspektrum: (E. l.)  $m/z$  [u] 260 (68 %)  $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,75 - 7,35	$C_6H_5^{**}$	m		5 H
	1,03	$C(CH_3)_3$	s		18 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	134,39	$C_{2,6}$	t	$^3J_{CF} =$	1,2 Hz
	131,82	$C_4$	s		
	128,22	$C_{3,5}$	t	$^4J_{CF} =$	0,8 Hz
	126,11	$C_1$	t	$^2J_{CF} =$	29,7 Hz
	27,43	$C(\underline{C}H_3)_3$	s		
	19,53	$\underline{C}(CH_3)_3$	s		
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	25,67	F	s		
$\delta$ $^{15}N$ [ppm]	-373,50	$NH_2$	t	$^1J_{NH} =$	74,9 Hz
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	-7,33	$SiNH_2$	s		
	-74,76	$SiF_2$	t	$^1J_{SiF} =$	255,5 Hz

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-3-(tris(trimethylsilyl)methyl)-1,3-disiloxan**  
(14)

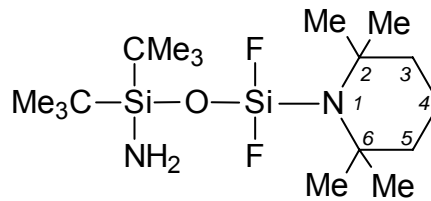


Summenformel:	C <sub>18</sub> H <sub>47</sub> F <sub>2</sub> NOSi <sub>5</sub>
Molare Masse:	472,00 g/mol
Ausbeute:	87 %
Siedepunkt:	130 °C / 0,02 mbar
Festpunkt:	72 °C
Massenspektrum:	(E. I.) m/z [u] 456 (38 %) [M-Me] <sup>+</sup> 414 (100 %) [M-CMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,04	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,92	NH <sub>2</sub>	s		2 H
	0,27	CH <sub>3</sub>	s		27 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	27,89	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> =	0,8 Hz
	19,84	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	4,14	CH <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	1,0 Hz
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	48,26	F	s		
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	- 372,41	NH <sub>2</sub>	s		
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-0,81	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	2,7 Hz
	-6,37	SiNH <sub>2</sub>	s		
	-61,16	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	271,1 Hz

**1-Amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin)-1,3-disiloxan (15)**



Summenformel:  $C_{17}H_{38}F_2N_2OSi_2$

Molare Masse: 380,66 g/mol

Ausbeute: 70 %

Siedepunkt: 86 °C / 0,006 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 380 (2 %) [M]<sup>+</sup>

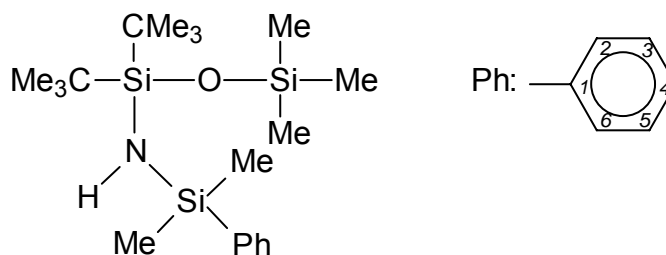
356 (100 %) [M-Me]<sup>+</sup>

323 (54 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,65 - 1,49	C <sub>3,4,5</sub> H <sub>2</sub> **	m			6 H
	1,30	CH <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> =	1,21 Hz	12 H
	1,00	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	51,95	C <sub>2,6</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =	0,98 Hz	
	41,46	C <sub>3,5</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	2,37 Hz	
	31,61	CH <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	2,49 Hz	
	27,49	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	19,57	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	17,22	C <sub>4</sub>	s			
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	35,66	F	s			
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-373,96	NH <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> =	73,35 Hz	
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-8,35	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	-83,86	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	215,89 Hz	

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1-(Dimethylphenylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (16)**


Summenformel:  $C_{19}H_{39}NOSi_3$

Molare Masse: 381,78 g/mol

Ausbeute: 24 %

Siedepunkt: 92 °C / 0,006 mbar

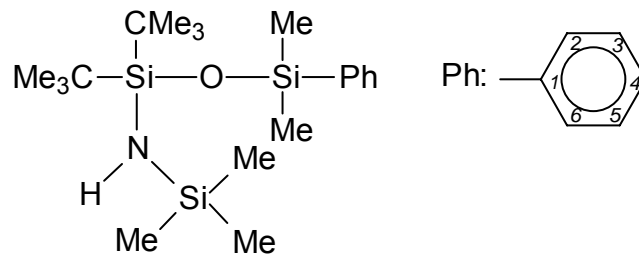
Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 366 (8 %) [M-Me]<sup>+</sup>

324 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	7,73 - 7,41	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	m	5 H
	1,01	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	18 H
	0,55	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s	6 H
	0,50	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	9 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	139,48	C <sub>4</sub>	s	
	133,69	C <sub>2,6</sub>	s	
	129,45	C <sub>1</sub>	s	
	127,72	C <sub>3,5</sub>	s	
	28,19	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	20,19	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	2,94	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	1,23	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s	
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-360,77	NH	d	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> = 63,9 Hz
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	2,17	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	-4,09	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	s	
	-9,12	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1-(Trimethylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3-phenyl-1,3-disiloxan (17)**


Summenformel:  $C_{19}H_{39}NOSi_3$

Molare Masse: 381,78 g/mol

Ausbeute: 88 %

Siedepunkt: 82 °C / 0,005 mbar

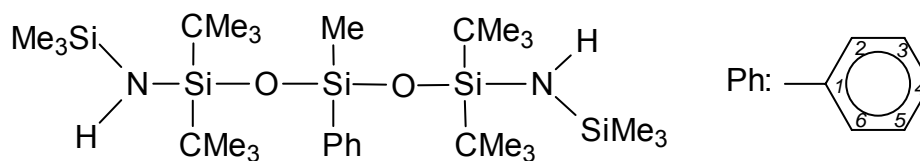
Massenspektrum: (E. I.)  $m/z$  [u] 366 (15 %)  $[M-Me]^+$   
324 (100 %)  $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,8 - 7,5	$C_6H_5^{**}$	m	5 H
	1,14	$C(CH_3)_3$	s	18 H
	0,54	$OSi(CH_3)_2$	s	6 H
	0,34	$NSi(CH_3)_3$	s	9 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	141,91	$C_4$	s	
	133,31	$C_{2,6}$	s	
	128,93	$C_1$	s	
	127,76	$C_{3,5}$	s	
	28,13	$C(\underline{C}H_3)_3$	s	
	20,93	$\underline{C}(CH_3)_3$	s	
	2,65	$NSiCH_3$	s	
	1,73	$OSiCH_3$	s	
$\delta$ $^{15}N$ [ppm]	-363,14	NH	d	$^1J_{NH} = 64,5$ Hz
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	5,56	$Si(CH_3)_3$	s	
	-4,48	$Si(CH_3)_2(C_6H_5)$	s	
	-9,49	$SiC(CH_3)_3$	s	

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1,5-Bis(trimethylsilyl)amino-1,1,5,5-tetra-*tert*-butyl-3-methyl-3-phenyl-1,3,5-trisiloxan (18)**



Summenformel:  $C_{29}H_{64}N_2O_2Si_5$

Molare Masse: 613,26 g/mol

Ausbeute: 32 %

Siedepunkt: 165 °C / 0,007 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 597 (5 %) [M-Me]<sup>+</sup>

555 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	7,72 - 7,35	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	m	5 H
	1,05	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	18 H
	0,97	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	18 H
	0,61	SiCH <sub>3</sub>	s	3 H
	0,13	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	18 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	142,41	C <sub>4</sub>	s	
	133,76	C <sub>2,6</sub>	s	
	128,71	C <sub>1</sub>	s	
	127,40	C <sub>3,5</sub>	s	
	28,32	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	28,25	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	20,91	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	20,89	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	2,52	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	2,03	SiCH <sub>3</sub>	s	
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-352,08	NH	d	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> = 62,9 Hz

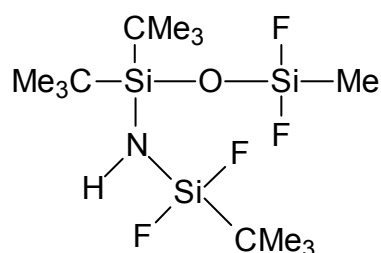
---

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	5,13	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	s
	-11,25	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	s
	-14,81	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$	s

\*\* Überlagerung der Signale zum Multiplett



**1-(*tert*-Butyldifluorsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-3-methyl-1,3-disiloxan**  
(19)



Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>31</sub>F<sub>4</sub>NOSi<sub>3</sub>

Molare Masse: 377,64 g/mol

Ausbeute: 64 %

Siedepunkt: 62 °C / 0,5 mbar

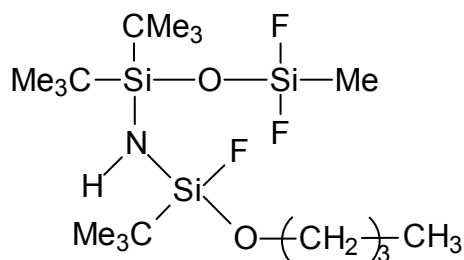
Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 377 (1 %) [M]<sup>+</sup>

320 (30 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,04	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> =	0,88 Hz	9 H
	1,01	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
	0,36	CH <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =	4,16 Hz	3 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	27,16	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	25,49	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	20,61	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	16,79	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	19,6 Hz	
	-8,01	CH <sub>3</sub>	t/t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	25,3 Hz	
				<sup>6</sup> J <sub>CF</sub> =	1,3 Hz	
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	32,10	FSiCH <sub>3</sub>	q/t	<sup>3</sup> J <sub>FH</sub> =	4,2 Hz	
				<sup>6</sup> J <sub>FF</sub> =	1,5 Hz	
	19,03	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d/t	<sup>3</sup> J <sub>FH</sub> =	5,7 Hz	
				<sup>6</sup> J <sub>FF</sub> =	1,5 Hz	
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-6,02	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	-34,76	SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	286,6 Hz	
	-59,90	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	259,7 Hz	

**1-(*tert*-Butyl-*n*-butoxi-fluorsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-3-methyl-1,3-disiloxan (20)**



Summenformel:  $C_{17}H_{40}F_3NO_2Si_3$

Molare Masse: 431,76 g/mol

Ausbeute: 6 %

Siedepunkt: 85 °C / 0,5 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 374 (24 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

318 (100 %) [M-2CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

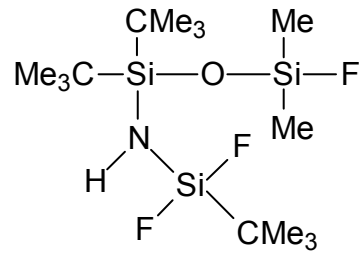
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	3,80	OCH <sub>2</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,68 Hz	2 H
	1,52	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> **	m			2 H
	1,35	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> **	m			2 H
	1,02	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			9 H
	1,01	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			9 H
	0,99	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> =	0,83 Hz	9 H
	0,90	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	7,29 Hz	3 H
	0,36	SiCH <sub>3</sub>	t/d	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =	4,16 Hz	3 H
				<sup>7</sup> J <sub>HF</sub> =	0,47 Hz	
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	63,60	OCH <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =	0,1 Hz	
	34,86	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	s			
	27,83	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	28,81	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	26,26	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	20,79	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	20,75	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			

	19,20	$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$	s		
	18,00	$\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	d	$^2J_{\text{CF}} =$	21,3 Hz
	14,09	$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	s		
	-7,73	$\text{SiCH}_3$	t/d	$^2J_{\text{CF}} =$	25,7 Hz
				$^6J_{\text{CF}} =$	1,6 Hz
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	32,92	$\text{FSiCH}_3$	q/d	$^3J_{\text{FH}} =$	4,2 Hz
				$^6J_{\text{FF}} =$	1,5 Hz
	14,94	$\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	d/t	$^3J_{\text{FH}} =$	8,2 Hz
				$^6J_{\text{FF}} =$	1,5 Hz
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-7,04	$\text{OSiC}(\text{CH}_3)_3$	s		
	-34,77	$\text{FSiC}(\text{CH}_3)_3$	d	$^1J_{\text{SiF}} =$	283,47 Hz
	-60,33	$\text{SiF}_2$	t	$^1J_{\text{SiF}} =$	258,93 Hz

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1-(*tert*-Butyldifluorsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3-fluor-3,3-dimethyl-1,3-disiloxan  
(21)**



Summenformel:  $C_{14}H_{34}F_3NOSi_3$

Molare Masse: 373,68 g/mol

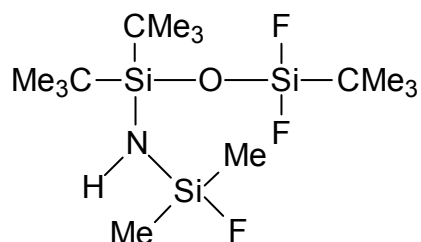
Ausbeute: 47 %

Siedepunkt: 42 °C / 0,04 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 316 (55 %)  $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	1,04	$FSiC(CH_3)_3$	t	$^4J_{HF} =$	0,86 Hz	9 H
	1,01	$OSiC(CH_3)_3$	s			
	0,25	$CH_3$	d	$^3J_{HF} =$	6,53 Hz	6 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	27,40	$OSiC(\underline{C}H_3)_3$	s			
	25,62	$FSiC(\underline{C}H_3)_3$	s			
	20,68	$OSi\underline{C}(CH_3)_3$	s			
	16,80	$FSi\underline{C}(CH_3)_3$	t	$^2J_{CF} =$	19,7 Hz	
	0,23	$CH_3$	d	$^2J_{CF} =$	19,5 Hz	
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	32,61	FSiO	sept/t	$^3J_{FH} =$	6,5 Hz	
				$^6J_{FF} =$	1,1 Hz	
	19,10	FSiN	d/d	$^3J_{FH} =$	5,8 Hz	
				$^6J_{FF} =$	1,1 Hz	
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	-8,34	$Si(C(CH_3)_3)_2$	d/t	$^3J_{SiF} =$	1,0 Hz	
				$^3J_{SiF} =$	0,9 Hz	
	-9,16	$SiF(CH_3)_2$	d	$^1J_{SiF} =$	277,2 Hz	
	-34,80	$SiF_2C(CH_3)_3$	t	$^1J_{SiF} =$	289,3 Hz	

1-(Fluordimethylsilyl)amino-1,1,3-tri-*tert*-butyl-3,3-difluor-1,3-disiloxan (22)

Summenformel:  $C_{14}H_{34}F_3NOSi_3$

Molare Masse: 373,68 g/mol

Ausbeute: 15 %

Siedepunkt: 42 °C / 0,04 mbar

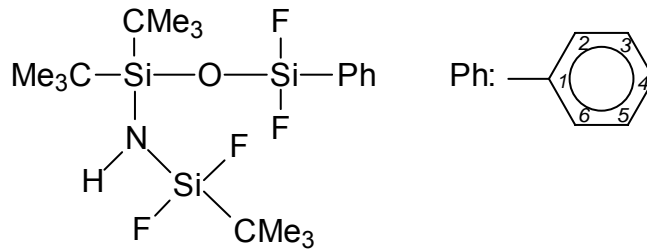
Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 316 (55 %)  $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	1,09	$FSiC(CH_3)_3$	t	$^4J_{HF} =$	0,98 Hz	9 H
	1,03	$NSiC(CH_3)_3$	s			18 H
	0,23	$CH_3$	d	$^3J_{HF} =$	6,23 Hz	6 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	27,53	$NSiC(\underline{C}H_3)_3$	s			
	25,45	$FSiC(\underline{C}H_3)_3$	s			
	20,75	$NSi\underline{C}(CH_3)_3$	s			
	15,98	$FSi\underline{C}(CH_3)_3$	t	$^2J_{CF} =$	21,6 Hz	
	-1,19	$CH_3$	d/t	$^2J_{CF} =$ $^6J_{CF} =$	19,1 Hz 0,9 Hz	
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	29,87	$FSiN^{**}$	m			
	19,31	$FSiO$	d	$^6J_{FF} =$	1,4 Hz	
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	6,23	$SiF(CH_3)_2$	d	$^1J_{SiF} =$	276,0 Hz	
	-8,34	$Si(C(CH_3)_3)_2$	t/d	$^3J_{SiF} =$ $^3J_{SiF} =$	1,0 Hz 0,9 Hz	
	-63,49	$SiF_2C(CH_3)_3$	t	$^1J_{SiF} =$	290,5 Hz	

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1-(*tert*-Butyldifluorsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3-difluor-3-phenyl-1,3-disiloxan  
(23)**



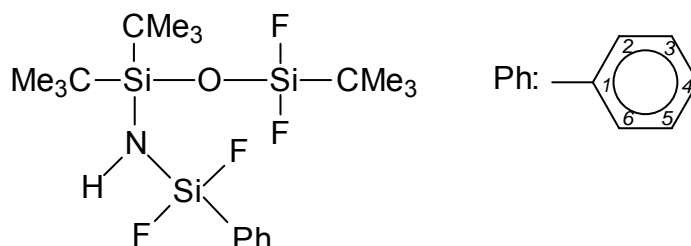
Summenformel:  $C_{18}H_{33}F_4NOSi_3$   
 Molare Masse: 439,71 g/mol  
 Ausbeute: 42 %  
 Siedepunkt: 93 °C / 0,008 mbar  
 Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 382 (82 %)  $[M-CMe_3]^+$   
 362 (12 %)  $[M-Ph]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,83 - 7,43	$C_6H_5^{**}$	m		5 H
	1,12	$OSiC(CH_3)_3$	s		18 H
	1,10	$SiF_2C(CH_3)_3$	t	$^4J_{HF} =$ 0,90 Hz	9 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	134,41	$C_{2,6}$	s		
	131,95	$C_4$	s		
	128,41	$C_{3,5}$	s		
	128,25	$C_1$	t	$^2J_{CF} =$ 26,2 Hz	
	27,28	$OSiC(CH_3)_3$	s		
	25,42	$SiF_2C(CH_3)_3$	s		
	20,72	$OSiC(CH_3)_3$	s		
	16,80	$SiF_2C(CH_3)_3$	t	$^2J_{CF} =$ 19,58 Hz	
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	26,88	$FSi(C_6H_5)$	t	$^6J_{FF} =$ 1,8 Hz	
	21,16	$FSiC(CH_3)_3$	d/t	$^3J_{FH} =$ 5,7 Hz	
				$^6J_{FF} =$ 1,8 Hz	

$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-4,90	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	-34,93	SiF <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 287,5 Hz
	-75,62	SiF <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 256,6 Hz

\*\* Überlagerung der Signale zum Multiplett

**1-(Difluorphenylsilyl)-amino-1,1,3-tri-*tert*-butyl-3,3-difluor-1,3-disiloxan (24)**


Summenformel:  $C_{18}H_{33}F_4NOSi_3$

Molare Masse: 439,71 g/mol

Ausbeute: 39 %

Siedepunkt: 93 °C / 0,008 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 382 (82 %)  $[M-CMe_3]^+$   
362 (12 %)  $[M-Ph]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

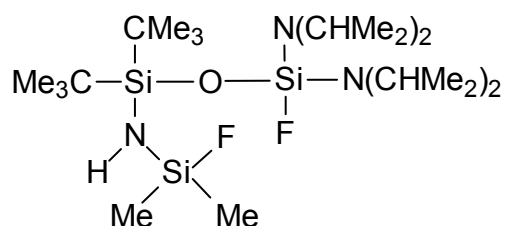
$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,83 - 7,43	$C_6H_5^{**}$	m			5 H
	1,18	$SiF_2C(CH_3)_3$	t	$^4J_{HF} =$	1,01 Hz	9 H
	1,17	$NSiC(CH_3)_3$	s			18 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	134,50	$C_{2,6}$	t	$^3J_{CF} =$	1,3 Hz	
	131,94	$C_4$	s			
	128,28	$C_{3,5}$	t	$^4J_{CF} =$	0,8 Hz	
	125,50	$C_1$	t	$^2J_{CF} =$	29,2 Hz	
	27,34	$NSiC(\underline{C}H_3)_3$	s			
	25,42	$SiF_2C(\underline{C}H_3)_3$	s			
	20,72	$NSi\underline{C}(CH_3)_3$	s			
	15,92	$SiF_2\underline{C}(CH_3)_3$	t	$^2J_{CF} =$	19,6 Hz	
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	30,38	$FSi(C_6H_5)$	d/t	$^3J_{FH} =$	5,4 Hz	
				$^6J_{FF} =$	1,9 Hz	
	20,03	$FSiC(CH_3)_3$	t	$^6J_{FF} =$	1,9 Hz	



$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-5,12	$\text{NSiC}(\text{CH}_3)_3$	s		
	-47,27	$\text{SiF}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	t	$^1J_{\text{SiF}} =$	287,5 Hz
	-63,04	$\text{SiF}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	t	$^1J_{\text{SiF}} =$	256,6 Hz

\*\* Überlagerung der Signale zum Multiplett

**1-(Fluordimethylsilyl)amino-3,3-bis-(di-*iso*-propyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3-fluor-1,3-disiloxan (25)**



Summenformel:	$C_{22}H_{53}F_2N_3OSi_3$
Molare Masse:	497,93 g/mol
Ausbeute:	68 %
Siedepunkt:	112 °C / 0,02 mbar
Massenspektrum:	(E. I.) m/z [u] 497 (4 %) [M] <sup>+</sup> 482 (25 %) [M-Me] <sup>+</sup> 440 (28 %) [M-CMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

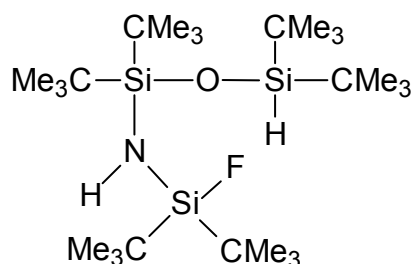
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	3,41	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,73 Hz	4 H
	1,22	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,84 Hz	12 H
	1,20	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,80 Hz	12 H
	1,06	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
	0,24	CH <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =	6,11 Hz	6 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	44,83	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s			
	27,93	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> **	t	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> =	0,9 Hz	
	24,71	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	1,4 Hz	
	24,28	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	1,2 Hz	
	20,84	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	0,91	CH <sub>3</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	19,7 Hz	
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	37,76	FSiO	s			
	30,85	FSiN	s			

$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]	-345,85	NH	d/d	$^1J_{\text{NH}} =$	62,0 Hz
				$^2J_{\text{NF}} =$	6,5 Hz
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	3,79	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	d	$^1J_{\text{SiF}} =$	274,7 Hz
	-7,75	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	s		
	-67,93	$\text{SiNCH}(\text{CH}_3)_2$	d	$^1J_{\text{SiF}} =$	230,8 Hz

\* Prochiraler Effekt

\*\* Überlagerung der Signale zum Triplett

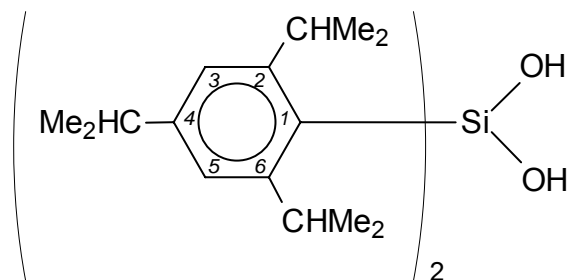
**1-(Di-*tert*-butylfluorsilyl)amino-1,1,3,3-tetra-*tert*-butyl-1,3-disiloxan (26)**


Summenformel:	$C_{24}H_{56}FNOSi_3$
Molare Masse:	477,96 g/mol
Ausbeute:	48 %
Siedepunkt:	122 °C / 0,01 mbar
Festpunkt:	93 °C
Massenspektrum:	(E. I.) m/z [u] 420 (100 %) $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	4,29	SiH	s		1 H
	1,09	HSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	1,06	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^4J_{HF} =$	0,93 Hz 18 H
	1,05	Si(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		18 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	28,58	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^3J_{CF} =$	2,6 Hz
	28,10	HSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	27,78	Si(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	$^5J_{CF} =$	0,6 Hz
	21,43	HSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	21,08	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^2J_{CF} =$	15,1 Hz
	20,46	Si(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	0,90	F	d	$^3J_{FH} =$	13,7 Hz
$\delta$ $^{15}N$ [ppm]	-362,00	NH	d	$^2J_{NF} =$	6,2 Hz
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	4,15	SiH	s		
	2,61	SiF	d	$^1J_{SiF} =$	300,7 Hz
	-12,05	Si(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	$^3J_{SiF} =$	1,1 Hz

### Bis(2,4,6-tri-*iso*-propyl)phenylsilandiol (27)



Summenformel:  $C_{30}H_{48}O_2Si$

Molare Masse: 468,79 g/mol

Ausbeute: 59 %

Festpunkt: 130 °C

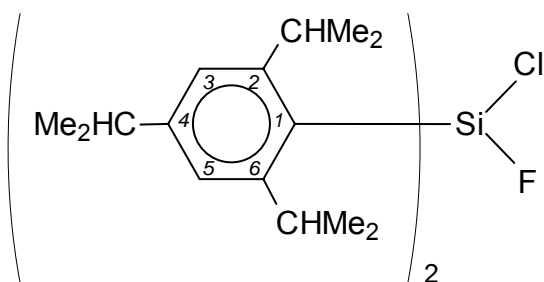
Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 468 (1 %)  $[M]^+$

264 (60 %)  $[M-2,4,6-(CHMe_2)-C_6H_2]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	6,99	$C_{3,5}H$	s		4 H
	3,71	$C_{2,6}\underline{C}H(CH_3)_2$	sept	$^3J_{HH} =$	6,73 Hz 4 H
	2,85	$C_4\underline{C}H(CH_3)_2$	sept	$^3J_{HH} =$	6,91 Hz 2 H
	1,22	$C_4CH(\underline{C}H_3)_2$	d	$^3J_{HH} =$	6,92 Hz 12 H
	1,05	$C_{2,6}CH(\underline{C}H_3)_2$	d	$^3J_{HH} =$	6,74 Hz 24 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	155,08	$C_{2,6}$	s		
	151,22	$C_4$	s		
	128,45	$C_1$	s		
	121,44	$C_{3,5}$	s		
	34,29	$C_4\underline{C}H(CH_3)_2$	s		
	32,79	$C_{2,6}\underline{C}H(CH_3)_2$	s		
	24,55	$C_{2,6}CH(\underline{C}H_3)_2$	s		
	23,78	$C_4CH(\underline{C}H_3)_2$	s		
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	-23,28	Si	s		

### Chlor-fluor-bis(2,4,6-tri-*iso*-propyl)phenylsilan (28)



Summenformel:  $C_{30}H_{46}ClFSi$

Molare Masse: 497 g/mol

Ausbeute: 68 %

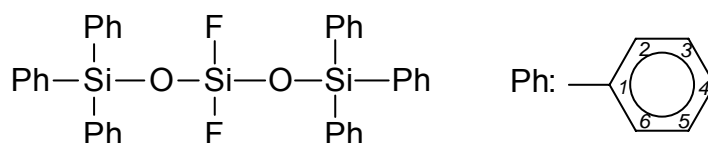
Festpunkt: 83 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 488 (4 %)  $[M]^+$

269 (40 %)  $[M-2,4,6-(CHMe_2)-C_6H_2]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	6,92	$C_{3,5}H$	s		4 H
	3,45	$C_{2,6}\underline{C}H(CH_3)_2$	sept/d	$^3J_{HH} = 6,65$ Hz	4 H
				$^5J_{HF} = 0,82$ Hz	
	2,89	$C_4\underline{C}H(CH_3)_2$	sept	$^3J_{HH} = 6,94$ Hz	2 H
	1,29	$C_{2,6}CH(\underline{C}H_3)_2$	d	$^3J_{HH} = 6,68$ Hz	24 H
	1,26	$C_4CH(\underline{C}H_3)_2$	d	$^3J_{HH} = 6,94$ Hz	12 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	156,21	$C_{3,5}$	d	$^4J_{CF} = 0,9$ Hz	
	153,97	$C_4$	s		
	122,46	$C_1$	d	$^2J_{CF} = 11,2$ Hz	
	122,25	$C_{2,6}$	d	$^3J_{CF} = 1,5$ Hz	
	34,51	$C_4\underline{C}H(CH_3)_2$	s		
	33,66	$C_{2,6}\underline{C}H(CH_3)_2$	d	$^4J_{CF} = 5,5$ Hz	
	24,68	$C_{2,6}CH(\underline{C}H_3)_2$	s		
	23,61	$C_4CH(\underline{C}H_3)_2$	s		
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	62,52	F	s		
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	-18,17	Si	d	$^1J_{SiF} = 330,6$ Hz	

**3,3-Difluor-1,1,1,5,5,5-hexaphenyl-1,3,5-trisiloxan (29)**

Summenformel:  $C_{36}H_{30}F_2O_2Si_3$

Molare Masse: 616,88 g/mol

Ausbeute: 72 %

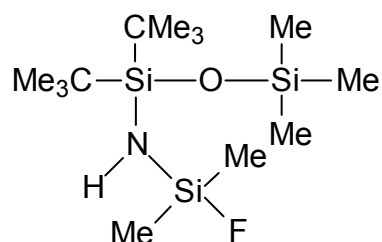
Siedepunkt: 210 °C / 0,008 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 616 (25 %)  $[M]^+$   
 539 (70 %)  $[M-Ph]^+$   
 462 (55 %)  $[M-2Ph]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,54 - 7,32	$C_6H_5^{**}$	m	30 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	134,93	$C_{2,6}$	s	
	133,57	$C_4$	s	
	130,36	$C_1$	s	
	127,97	$C_{3,5}$	s	
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	13,73	F	s	
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	-15,82	$Si(C_6H_5)$	s	
	-107,45	$SiF_2$	t	$^1J_{SiF} = 170,1$ Hz

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1-(Fluordimethylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (30)**


Summenformel:  $C_{13}H_{34}FNOSi_3$

Molare Masse: 323,67 g/mol

Ausbeute: 89 %

Siedepunkt: 42 °C / 0,006 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 323 (1 %) [M]<sup>+</sup>

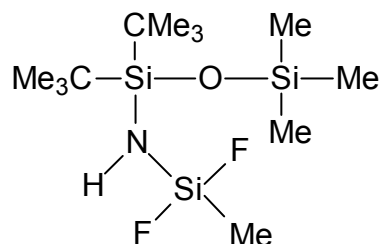
308 (20 %) [M-Me]<sup>+</sup>

266 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	0,97	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
	0,21	FSiCH <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =	6,05 Hz	6 H
	0,16	OSiCH <sub>3</sub>	s			9 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	27,67	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	20,60	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	2,26	OSiCH <sub>3</sub>	s			
	0,20	FSiCH <sub>3</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	20,2 Hz	
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	30,42	F	sept/d	<sup>3</sup> J <sub>FH</sub> =	6,1 Hz	
				<sup>3</sup> J <sub>FH</sub> =	1,4 Hz	
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-352,05	NH	d	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> =	5,7 Hz	
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	6,14	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	5,68	SiF	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	275,9 Hz	
	-10,23	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			



**1-(Difluormethylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (31)**


Summenformel:  $C_{12}H_{31}F_2NOSi_3$

Molare Masse: 327,63 g/mol

Ausbeute: 52 %

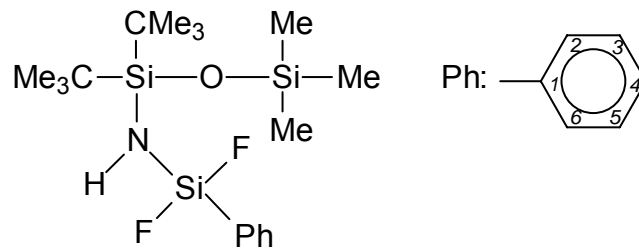
Siedepunkt: 110 °C / 10 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 392 (8 %) [M-Me]<sup>+</sup>

370 (75 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	0,99	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,33	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
	0,16	SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> = 4,69 Hz	3 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	27,48	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	20,56	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 0,5 Hz	
	1,98	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>6</sup> J <sub>CF</sub> = 0,6 Hz	
	-4,85	F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 24,1 Hz	
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	34,39	F	q/d	<sup>3</sup> J <sub>FH</sub> = 4,7 Hz	
				<sup>3</sup> J <sub>FH</sub> = 1,0 Hz	
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-357,00	NH	d/t	<sup>1</sup> J <sub>NH</sub> = 66,9 Hz	
				<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> = 4,0 Hz	
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	7,21	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	-10,20	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	-31,39	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 266,5 Hz	

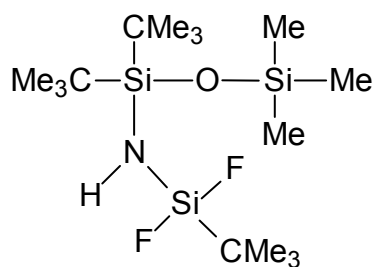
**1-(Difluorphenylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (32)**


Summenformel:  $C_{17}H_{33}F_2NOSi_3$   
 Molare Masse: 389,70 g/mol  
 Ausbeute: 86 %  
 Siedepunkt: 84 °C / 0,007 mbar  
 Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 374 (8 %) [M-Me]<sup>+</sup>  
 332 (35 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	7,82 - 7,43	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	m		5 H
	1,14	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,26	CH <sub>3</sub>	s		9 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	134,44	C <sub>2,6</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> =	1,2 Hz
	131,66	C <sub>4</sub>	t	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> =	0,5 Hz
	129,01	C <sub>1</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	26,6 Hz
	128,26	C <sub>3,5</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	0,6 Hz
	27,14	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	20,68	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	0,5 Hz
	1,94	CH <sub>3</sub>	t	<sup>6</sup> J <sub>CF</sub> =	0,7 Hz
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	28,57	F	d	<sup>3</sup> J <sub>FH</sub> =	4,9 Hz
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-358,41	NH	t	<sup>3</sup> J <sub>NF</sub> =	3,9 Hz
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	7,49	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	-10,16	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	0,8 Hz
	-46,92	SiF <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	259,8 Hz

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1-(*tert*-Butyldifluorsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (33)**


Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>37</sub>F<sub>2</sub>NOSi<sub>3</sub>

Molare Masse: 369,71 g/mol

Ausbeute: 64 %

Siedepunkt: 61 °C / 0,02 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 369 (1 %) [M]<sup>+</sup>

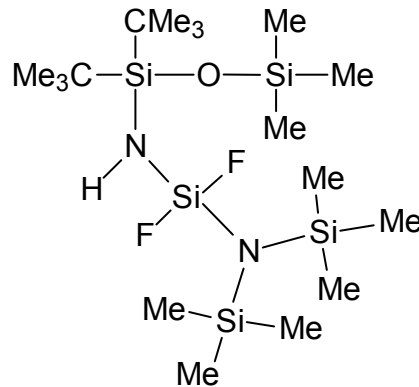
354 (18 %) [M-Me]<sup>+</sup>

312 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,05	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> =	0,94 Hz	9 H
	1,00	OSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
	0,15	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			9 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	27,55	OSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	25,68	FSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	20,63	OSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	16,74	FSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	19,8 Hz	
	1,90	SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>6</sup> J <sub>CF</sub> =	0,7 Hz	
$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	20,11	F	d	<sup>3</sup> J <sub>FH</sub> =	4,5Hz	
$\delta$ <sup>15</sup> N [ppm]	-365,13	NH	t	<sup>2</sup> J <sub>NF</sub> =	5,5 Hz	
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	7,00	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	-10,68	Si(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	1,0 Hz	
	-34,87	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	284,3 Hz	

**1-Bis(trimethylsilyl)amino-difluorsilylamino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (34)**



Summenformel:  $C_{17}H_{46}F_2N_2OSi_5$

Molare Masse: 472,98 g/mol

Ausbeute: 83 %

Festpunkt: 56 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 457 (30 %)  $[M-Me]^+$   
415 (100 %)  $[M-CMe_3]^+$

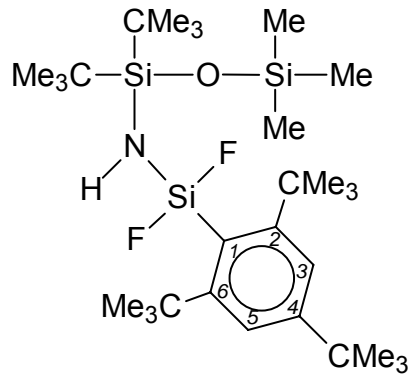
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	0,98	$SiC(CH_3)_3$	s		18 H
	0,22	$NSi(CH_3)_3$	s		18 H
	0,17	$OSi(CH_3)_3$	s		9 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	27,60	$SiC(CH_3)_3$	s		
	20,58	$SiC(CH_3)_3$	t	$^4J_{CF} =$	0,9 Hz
	3,75	$NSi(CH_3)_3$	t	$^4J_{CF} =$	1,4 Hz
	1,94	$OSi(CH_3)_3$	t	$^6J_{CF} =$	1,2 Hz
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	39,27	F	d	$^3J_{FH} =$	3,3 Hz
$\delta$ $^{15}N$ [ppm]	-355,30	NH	t	$^2J_{NF} =$	8,5 Hz

---

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	6,88	$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	s		
	5,55	$\text{NSi}(\text{CH}_3)_2$	t	$^3J_{\text{SiF}} =$	1,3 Hz
	-11,30	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	t	$^3J_{\text{SiF}} =$	1,1 Hz
	-61,04	$\text{SiF}_2$	t	$^1J_{\text{SiF}} =$	221,6 Hz

**1-Difluor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)silylamino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (35)**



Summenformel:  $C_{29}H_{57}F_2NOSi_3$

Molare Masse: 558,02 g/mol

Ausbeute: 78 %

Siedepunkt: 148 °C / 0,01 mbar

Festpunkt: 87 °C

Massenspektrum: (E. I.)  $m/z$  [u] 557 (1 %)  $[M]^+$

542 (15 %)  $[M-Me]^+$

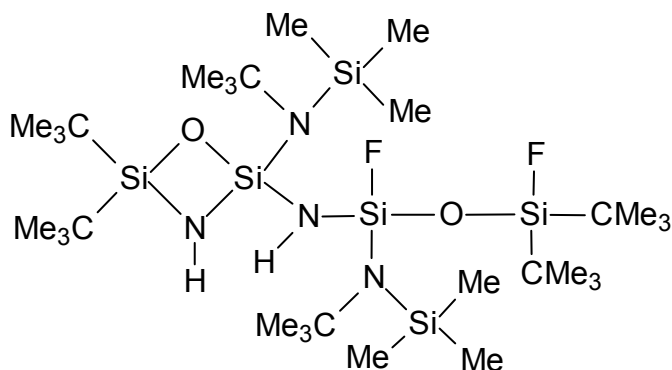
500 (75 %)  $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,39	$C_{3,5}H$	s		2 H
	1,50	$C_{2,6}C(CH_3)_3$	s		18 H
	1,30	$C_4C(CH_3)_3$	s		9 H
	1,03	$SiC(CH_3)_3$	s		18 H
	0,17	$Si(CH_3)_3$	s		9 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	160,47	$C_{2,6}$	t	$^3J_{CF} =$	1,3 Hz
	151,48	$C_4$	s		
	122,91	$C_{3,5}$	s		
	120,19	$C_1$	t	$^2J_{CF} =$	20,0 Hz
	39,02	$C_{2,6}C(CH_3)_3$	t	$^4J_{CF} =$	0,6 Hz
	34,67	$C_4C(CH_3)_3$	s		
	33,57	$C_{2,6}C(CH_3)_3$	t	$^5J_{CF} =$	2,4 Hz

	31,07	$C_4C(\underline{C}H_3)_3$	s		
	27,79	$SiC(\underline{C}H_3)_3$	s		
	20,77	$Si\underline{C}(CH_3)_3$	s		
	2,06	$SiCH_3$	s		
$\delta^{19}F$ [ppm]	47,52	F	d	$^3J_{FH} =$	6,3 Hz
$\delta^{15}N$ [ppm]	-346,03	NH	t	$^2J_{NF} =$	6,4 Hz
$\delta^{29}Si$ [ppm]	6,49	$Si(CH_3)_3$	s		
	-11,83	$SiC(CH_3)_3$	t	$^3J_{SiF} =$	1,0 Hz
	-46,52	$SiF_2$	t	$^1J_{SiF} =$	249,1 Hz

**2-(*tert*-Butyltrimethylsilyl)amino-2-(1-(*tert*-butyltrimethylsilyl)amino-3,3-di-*tert*-butyl-1,3-difluor-disiloxan)amino-4,4-di-*tert*-butyl-1-oxa-3-aza-2,4-disilacyclobutan (36)**



Summenformel:  $C_{30}H_{74}F_2N_4O_2Si_6$

Molare Masse: 729,44 g/mol

Ausbeute: 22 %

Siedepunkt: 170 °C / 0,02 mbar

Festpunkt: 144 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 728 (2 %) [M]<sup>+</sup>

713 (30 %) [M-Me]<sup>+</sup>

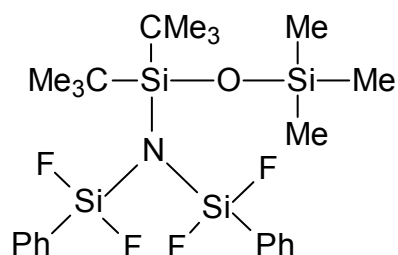
671 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,43	FSiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
	1,41	SiNC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
	1,04	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	1,02	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>HF</sub> = 0,94 Hz	18 H
	0,32	SiNSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
	0,26	FSiNSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>HF</sub> = 1,96 Hz	9 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	54,77	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	53,60	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	34,41	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	34,30	NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	28,05	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		



	27,92	SiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	27,89	SiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	27,53	SiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	20,94	Si <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	20,77	Si <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	20,63	Si <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	20,53	Si <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	6,69	SiNSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	6,23	FSiNSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> = 4,4 Hz
δ <sup>19</sup> F [ppm]	59,10	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	-6,00	FSiN	s	
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	4,38	FSiNSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> = 2,8 Hz
	3,36	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 298,6 Hz
	-1,09	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	-5,22	SiNSi( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>SiF</sub> = 1,6 Hz
	-61,00	N <sub>2</sub> SiF	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 274,4 Hz
	-62,79	N <sub>3</sub> Si	s	

**1-Bis(difluorphenylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (37)**


Summenformel:  $C_{23}H_{37}F_4NOSi_4$

Molare Masse: 531,88 g/mol

Ausbeute: 23 %

Siedepunkt: 123 °C / 0,02 mbar

Festpunkt: 42 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 516 (18 %)  $[M-Me]^+$   
474 (100 %)  $[M-CMe_3]^+$

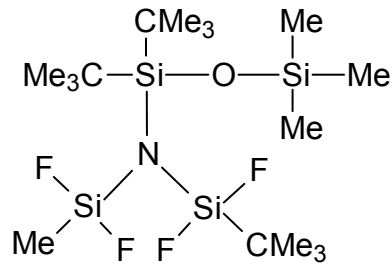
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,75 - 7,10	$C_6H_5^{**}$	m		10 H
	1,12	$C(CH_3)_3$	s		18 H
	0,13	$CH_3$	s		9 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	134,68	$C_{2,6}$	s		
	131,61	$C_4$	s		
	128,97	$C_1$	s		
	128,13	$C_{3,5}$	s		
	28,48	$C(\underline{C}H_3)_3$	s		
	22,27	$\underline{C}(CH_3)_3$	s		
	2,41	$CH_3$	s		
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	38,13	$SiF_2$	t	$^4J_{FF} =$	2,1 Hz
	27,09	$SiF_2$	t	$^4J_{FF} =$	2,1 Hz

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	9,31	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	s		
	-2,56	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	s		
	-47,38	$\text{SiF}_2$	t/t	$^1J_{\text{SiF}} =$	272,4 Hz
				$^3J_{\text{SiF}} =$	3,9 Hz
	-49,77	$\text{SiF}_2$	t/t	$^1J_{\text{SiF}} =$	269,3 Hz
				$^3J_{\text{SiF}} =$	3,7 Hz

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1-(*tert*-Butyldifluorsilyl)-(difluor-methylsilyl)amino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (38)**



Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>39</sub>F<sub>4</sub>NOSi<sub>4</sub>

Molare Masse: 449,82 g/mol

Ausbeute: 85 %

Siedepunkt: 76 °C / 0,004 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 449 (1 %) [M]<sup>+</sup>

435 (18 %) [M-Me]<sup>+</sup>

392 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

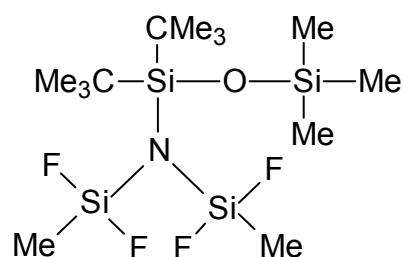
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	1,07	F <sub>2</sub> SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
	1,03	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,49	F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> = 4,97 Hz	3 H
	1,19	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		9 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	28,34	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 1,9 Hz	
	28,02	F <sub>2</sub> SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t/t	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 1,8 Hz	
				<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> = 0,8 Hz	
	22,13	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	19,40	F <sub>2</sub> SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 19,6 Hz	
	3,18	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>6</sup> J <sub>CF</sub> = 1,0 Hz	
	-1,61	F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 22,8 Hz	
δ <sup>19</sup> F [ppm]	44,82	F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>FF</sub> = 3,1 Hz	
	36,31	F <sub>2</sub> SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t	<sup>4</sup> J <sub>FF</sub> = 3,1 Hz	

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	9,32	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	s		
	-1,94	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	s		
	-32,57	$\text{F}_2\text{SiCH}_3$	t/t	$^1J_{\text{SiF}} =$	272,7 Hz
				$^3J_{\text{SiF}} =$	4,7 Hz
	-35,70	$\text{F}_2\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	t/t	$^1J_{\text{SiF}} =$	297,5 Hz
				$^3J_{\text{SiF}} =$	1,8 Hz

### 1-Bis(difluor-methyl)silylamino-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan

(39)

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>33</sub>F<sub>4</sub>NOSi<sub>4</sub>

Molare Masse: 407,74 g/mol

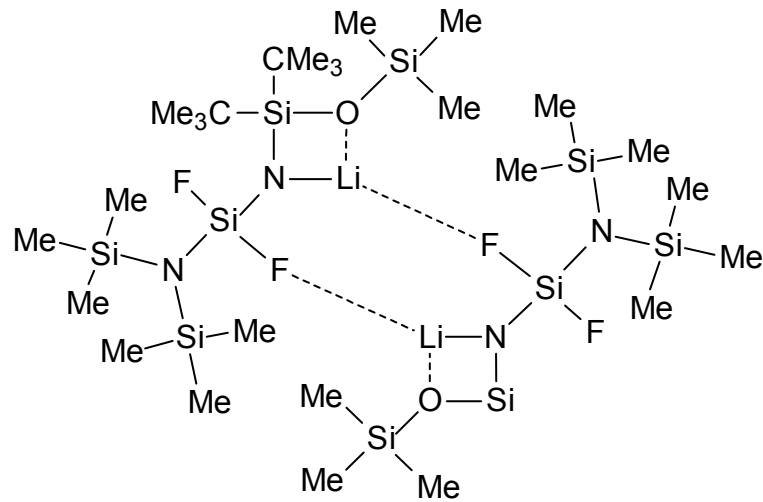
Ausbeute: 42 %

Siedepunkt: 121 °C / 10 mbar

Massenspektrum: (E. l.) m/z [u] 392 (18 %) [M-Me]<sup>+</sup>350 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	1,06	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
	0,49	F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =	0,51 Hz	6 H
	0,22	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			9 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	28,15	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	21,80	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	2,84	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	-0,31	F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	23,5 Hz	
	-2,35	F <sub>2</sub> SiCH <sub>3</sub>	t	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	23,0 Hz	
δ <sup>19</sup> F [ppm]	43,17	F	s			
	42,33	F	s			
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	9,27	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	-2,98	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	-32,63	SiF <sub>2</sub>	t/t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	279,9 Hz	
				<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> =	3,3 Hz	
	-33,66	SiF <sub>2</sub>	t	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> =	281,9 Hz	

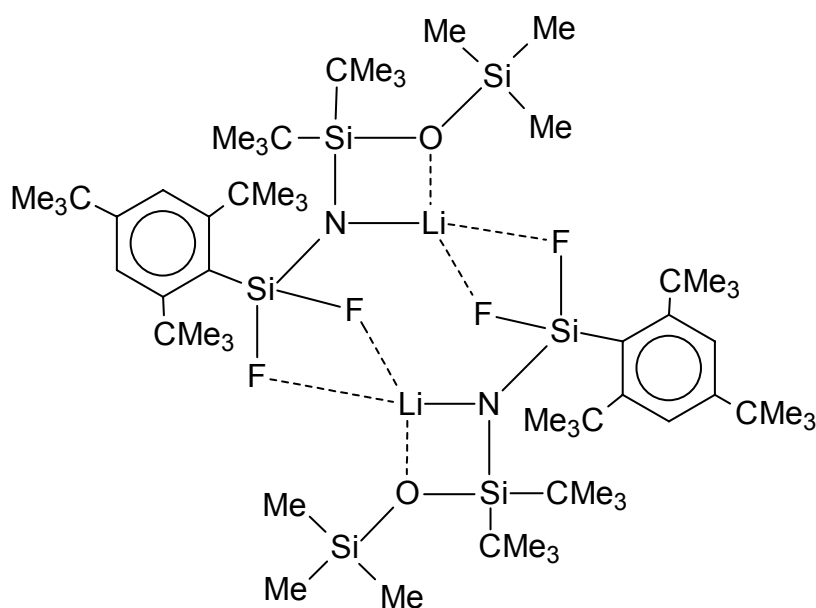
**Lithium-1-difluor(bis(trimethylsilyl)amino)silylamido-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (40)**



Summenformel:  $(C_{17}H_{45}F_2LiN_2OSi_5)_2$

Molare Masse:  $(478,92)_2$  g/mol

**Lithium-1-difluor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)silylamido-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (41)**



Summenformel:  $(C_{29}H_{56}F_2LiNOSi_3)_2$

Molare Masse:  $(563,96)_2$  g/mol

Ausbeute: 80 %

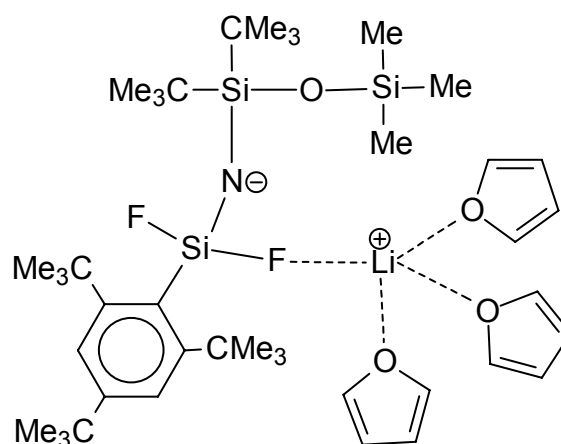
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $C_6D_6$

$\delta$   $^7Li$  [ppm]      0,31      Li      t       $^1J_{LiF}$  =      32,2 Hz

$\delta$   $^{19}F$  [ppm]      57,12      F      q       $^1J_{FLi}$  =      32,1 Hz



**Lithium-1-difluor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)silylamido-1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (42)**



Summenformel:  $C_{29}H_{56}F_2LiNOSi_3$

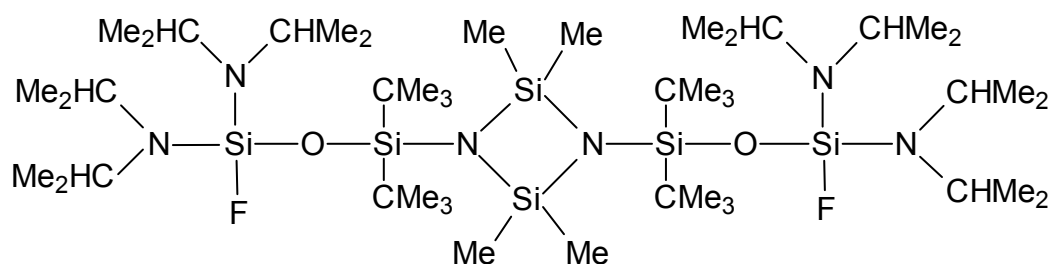
Molare Masse: 563,96 g/mol

Ausbeute: 70 %

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $C_6D_6$

$\delta$ $^7Li$ [ppm]	-1,16	Li	s	
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	55,18	F	s	
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	-3,11	$Si(CH_3)_3$	s	
	-31,86	$SiC(CH_3)_3$	s	
	-69,53	$SiF_2$	t	$^1J_{SiF} = 249,9$ Hz

**1,3-Bis(1,1-di-*tert*-butyl-3-fluor-3,3-bis(di-*iso*-propyl)amino)-1,3-disiloxan-  
2,2,4,4-tetramethyl-2,4-cyclodisilazan (43)**



Summenformel:  $C_{44}H_{104}F_2N_6O_2Si_6$

Molare Masse: 955,85 g/mol

Ausbeute: 73 %

Schmelzpunkt: > 250 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 954 (1 %) [M]<sup>+</sup>

939 (5 %) [M-Me]<sup>+</sup>

897 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	3,57	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,37 Hz	8 H
	1,24	CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,47 Hz	24 H
	1,17	CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,53 Hz	24 H
	1,05	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			36 H
	0,53	CH <sub>3</sub>	s			12 H

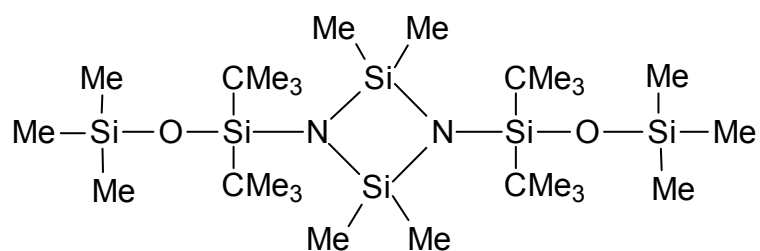
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	45,53	<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s			
	29,19	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> =	1,2 Hz	
	25,39	CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	1,1 Hz	
	25,05	CH( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	0,6 Hz	
	21,46	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	8,77	CH <sub>3</sub>	s			

$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	34,59	F	s			
--------------------------------	-------	---	---	--	--	--

$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	5,00	$\text{Si}(\text{CH}_3)$	s	
	-11,17	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	s	
	-70,42	$\text{SiNCH}(\text{CH}_3)_2$	d	$^1J_{\text{SiF}} = 228,2 \text{ Hz}$

\* Prochiraler Effekt

**1,3-Bis(1,1-di-*tert*-butyl-3,3,3-trimethyl)-1,3-disiloxan-2,2,4,4-tetramethyl-2,4-cyclodisilazan (44)**



Summenformel:  $C_{26}H_{66}N_2O_2Si_6$

Molare Masse: 607,33 g/mol

Ausbeute: 21 %

Siedepunkt: 95 °C / 0,008 mbar

Festpunkt: 78 °C

Massenspektrum: (E. l.)  $m/z$  [u] 606 (2 %)  $[M]^+$

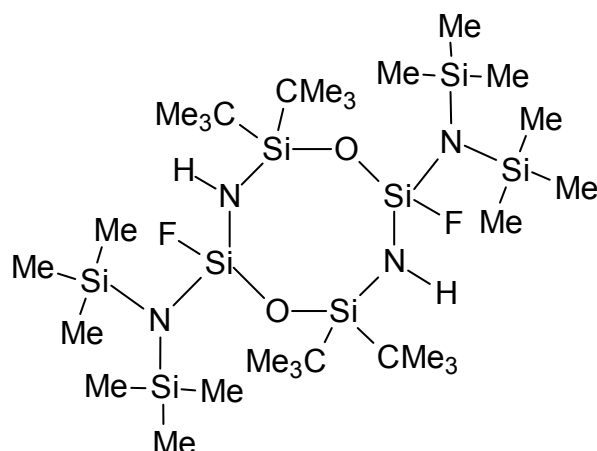
593 (8 %)  $[M-Me]^+$

549 (100 %)  $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	0,96	$C(CH_3)_3$	s	36 H
	0,43	$NSi(CH_3)_2$	s	12 H
	0,17	$OSi(CH_3)_3$	s	18 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	28,45	$C(CH_3)_3$	s	
	20,84	$\underline{C}(CH_3)_3$	s	
	7,85	$NSi(CH_3)_2$	s	
	3,20	$OSi(CH_3)_3$	s	
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	4,28	$OSi(CH_3)_3$	s	
	3,66	$NSi(CH_3)_2$	s	
	-12,96	$SiC(CH_3)_3$	s	

**4,4,8,8-Tetra-*tert*-butyl-2,6-bis(bis(trimethyl)silyl)amino-2,6-difluor-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (45)**



Summenformel:  $C_{28}H_{74}F_2N_4O_2Si_8$

Molare Masse: 761,59 g/mol

Ausbeute: 26 % (cis : trans = > 95 : < 5)

Siedepunkt: 170 °C / 0,05 mbar

Festpunkt: 174 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 745 (20 %) [M-Me]<sup>+</sup>

703 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

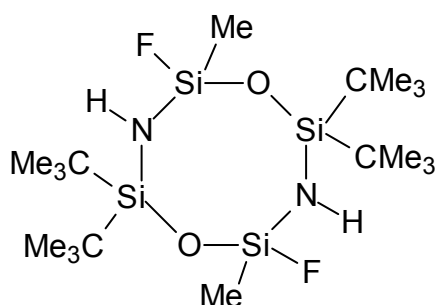
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,04	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	1,03	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,24	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,23	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	28,44	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> =	2,6 Hz
	28,26	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> =	1,9 Hz
	21,21	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	0,7 Hz
	20,92	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	1,1 Hz
	4,64	CH <sub>3</sub>	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	2,4 Hz

---

$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	56,08	F	s		
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]	-352,58	NH	d/d	$^1J_{\text{NH}} =$	66,9 Hz
				$^2J_{\text{NF}} =$	7,3 Hz
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	4,20	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	d	$^3J_{\text{SiF}} =$	2,3 Hz
	-7,87	$\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$	d/d	$^3J_{\text{SiF}} =$	1,7 Hz
				$^3J_{\text{SiF}} =$	0,7 Hz
	-65,56	SiF	d	$^1J_{\text{SiF}} =$	221,3 Hz

**2,2,6,6-Tetra-*tert*-butyl-4,8-difluor-4,8-dimethyl-1,5-dioxa-3,7-diaza-2,4,6,8-tetrasilacyclooctan (46)**



Summenformel:  $C_{18}H_{44}F_2N_2O_2Si_4$

Molare Masse: 470,89 g/mol

Ausbeute: 8 % (cis : trans = 45 : 55)

Siedepunkt: 105 °C / 0,01 mbar

Festpunkt: 166 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 470 (2 %) [M]<sup>+</sup>

413 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

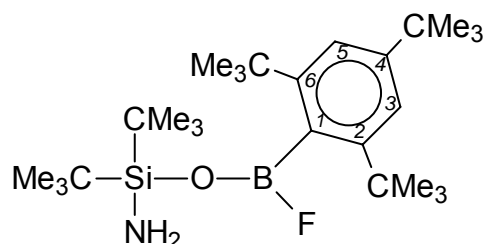
$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	1,00	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	s			18 H
	0,99	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	s			18 H
	0,98	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	s			18 H
	0,97	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	s			18 H
	0,24	CH <sub>3</sub> cis	d	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =	4,69 Hz	6 H
	0,23	CH <sub>3</sub> trans	d	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> =	4,69 Hz	6 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	27,73	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	s			
	27,51	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	s			
	27,29	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> =	1,5 Hz	
	20,67	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	d	<sup>4</sup> J <sub>CF</sub> =	1,6 Hz	
	20,65	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> cis	s			
	20,18	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> trans	s			
	-2,41	CH <sub>3</sub> trans	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	31,0 Hz	
	-2,48	CH <sub>3</sub> cis	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> =	30,9 Hz	

---

$\delta$ <sup>19</sup> F [ppm]	46,43	F <sub>cis</sub>	s	
	45,51	F <sub>trans</sub>	s	
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-9,28	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3 cis</sub>	s	
	-9,33	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3 trans</sub>	s	
	-42,36	SiF <sub>cis</sub>	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 259,3 Hz
	-42,58	SiF <sub>trans</sub>	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 258,6 Hz



**Amino-di-*tert*-butyl(fluor(2,4,6-tri-*tert*-butyl)phenyl)boroxisilan (47)**



Summenformel:  $C_{26}H_{49}BFNOSi$

Molare Masse: 449,57 g/mol

Ausbeute: 68 %

Siedepunkt: 140 °C / 0,05 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 449 (5 %)  $[M]^+$

492 (60 %)  $[M-CMe_3]^+$

336 (25 %)  $[M-2CMe_3]^+$

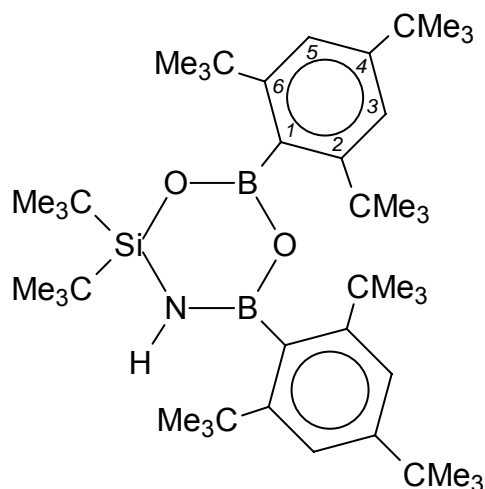
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,47	$C_{3,5}H$	s		2 H
	1,57	$C_{2,6}C(CH_3)_3$	d	$^6J_{HF} =$	0,75 Hz 18 H
	1,42	$C_4C(CH_3)_3$	s		9 H
	1,17	$SiC(CH_3)_3$	s		18 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	152,85	$C_{2,6}$	d	$^3J_{CF} =$	1,7 Hz
	149,22	$C_{3,5}$	s		
	126,10	$C_1$	s		
	120,58	$C_4$	s		
	34,72	$C_4C(CH_3)_3$	s		
	34,12	$C_{2,6}C(CH_3)_3$	s		
	32,80	$C_{2,6}C(CH_3)_3$	d	$^5J_{CF} =$	2,0 Hz
	31,23	$C_4C(CH_3)_3$	s		
	27,80	$SiC(CH_3)_3$	s		
	19,72	$SiC(CH_3)_3$	s		
$\delta$ $^{11}B$ [ppm]	28,33	B	s		

---

$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	119,25	F	s
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]	-373,27	NH <sub>2</sub>	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-7,38	Si	s

**6,6-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butyl)phenyl-5-aza-2,4-dibora-1,3-dioxa-6-silacyclohexan (48)**



Summenformel:  $C_{44}H_{77}B_2NO_2Si$

Molare Masse: 701,80 g/mol

Ausbeute: 8 %

Festpunkt: 233 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 701 (12 %)  $[M]^+$

644 (50 %)  $[M-CMe_3]^+$

588 (48 %)  $[M-2CMe_3]^+$

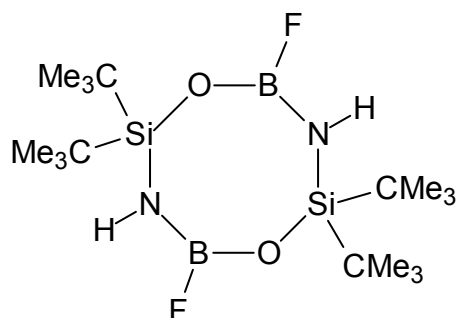
Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	7,39	$C_{3,5}H$	s	2 H
	7,38	$C_{3,5}H$	s	2 H
	3,25	NH	s	1 H
	1,54	$C_{2,6}C(CH_3)_3$	s	18 H
	1,51	$C_{2,6}C(CH_3)_3$	s	18 H
	1,33	$C_4C(CH_3)_3$	s	18 H
	1,11	$SiC(CH_3)_3$	s	18 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	154,67	$C_{2,6}$	s	
	154,02	$C_{2,6}$	s	
	148,53	$C_{3,5}$	s	
	148,32	$C_{3,5}$	s	

---

	132,20	C <sub>1</sub>	s
	129,80	C <sub>1</sub>	s
	120,86	C <sub>4</sub>	s
	120,25	C <sub>4</sub>	s
	37,56	C <sub>2,6</sub> <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
	37,36	C <sub>2,6</sub> <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
	34,59	C <sub>4</sub> <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
	34,57	C <sub>4</sub> <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
	34,21	C <sub>2,6</sub> C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
	31,13	C <sub>4</sub> C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
	31,12	C <sub>4</sub> C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
	28,74	SiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
	22,09	Si <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	35,40	B	s
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]	-301,30	NH	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-3,52	Si	s

**4,4,8,8-Tetra-*tert*-butyl-2,6-difluor-1,5-dioxa-3,7-diaza-4,8-disila-2,6-diboracyclooctan (49)**



Summenformel:  $C_{16}H_{38}B_2F_2N_2O_2Si_2$

Molare Masse: 406,28 g/mol

Ausbeute: 58 %

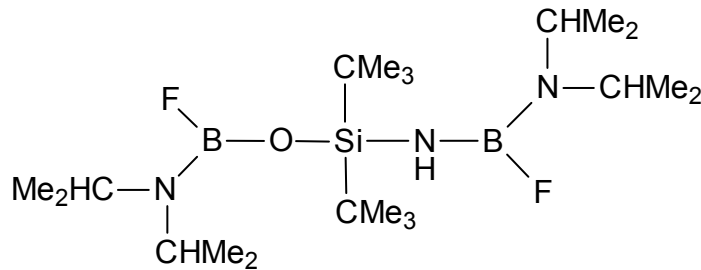
Festpunkt: 135 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 349 (100 %)  $[M-CMe_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $CDCl_3$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	0,99	$C(CH_3)_3$	s		36 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	27,09	$C(\underline{C}H_3)_3$	s		
	20,44	$\underline{C}(CH_3)_3$	d	$^4J_{CF} =$	0,82 Hz
$\delta$ $^{11}B$ [ppm]	18,15	B	s		
$\delta$ $^{19}F$ [ppm]	49,08	F	s		
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	-9,27	Si	d/d	$^3J_{SiOBF} =$	7,2 Hz
				$^3J_{SiNBF} =$	2,2 Hz

**(Di-*iso*-propylamino-fluorboryl)amino-(di-*iso*-propylamino-fluor)boroxi-di-*tert*-butylsilan (50)**



Summenformel:  $C_{20}H_{47}B_2F_2N_3OSi$

Molare Masse: 434,32 g/mol

Ausbeute: 79 %

Siedepunkt: 95 °C / 0,001 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 418 (5 %) [M-Me]<sup>+</sup>

376 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	3,37	NBNCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> **	m			1 H
	3,30	OBNCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	sept	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,69 Hz	2 H
	3,16	NBNCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> **	m			1 H
	1,12	OBNCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,69 Hz	12 H
	1,07	NBNCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> **	m			12 H
	1,01	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H

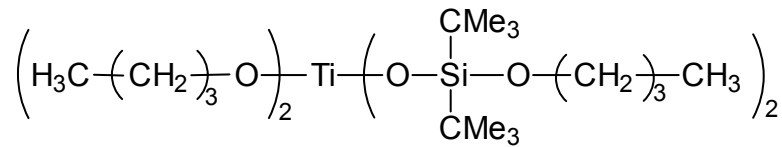
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	45,62	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	s			
	44,66	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s			
	42,67	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	s			
	27,66	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	<sup>5</sup> J <sub>CF</sub> =	1,2 Hz	
	23,84	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	s			
	23,15	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s			
	22,15	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	s			
	20,82	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			

$\delta$ $^{11}\text{B}$ [ppm]	20,56	B	d	$^1J_{\text{BF}} =$	402,8 Hz
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	23,35	OBF	s		
	39,52	NBF	d	$^3J_{\text{FH}} =$	18,2 Hz
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-5,68	Si	s		

\* Prochiraler Effekt

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**Di-*n*-butoxi(bis(di-*tert*-butyl-*n*-butoxi)siloxi)titan (51)**



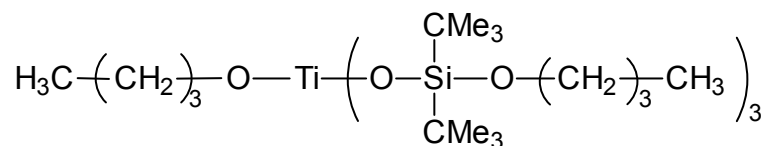
Summenformel: C<sub>32</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Ti  
 Molare Masse: 624,44 g/mol  
 Ausbeute: 32 %  
 Siedepunkt: 115 °C / 0,008 mbar

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

δ <sup>1</sup> H [ppm]	4,28	TiOCH <sub>2</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,43 Hz	4 H	
	3,83	SiOCH <sub>2</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,54 Hz	4 H	
	1,60 - 1,49	TiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> **/	m				8 H
		SiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> **					
	1,45 - 1,35	TiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> **/	m				8 H
		SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> **					
	1,01	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s				36 H
0,92	SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	7,29 Hz	6 H		
0,90	TiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	7,31 Hz	6 H		
δ <sup>13</sup> C [ppm]	76,74	TiOCH <sub>2</sub>	s				
	63,24	SiOCH <sub>2</sub>	s				
	35,84	TiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	s				
	35,30	SiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	s				
	27,71	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s				
	21,20	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s				
	19,15	TiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	s				
	18,93	SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	s				
	14,02	TiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	s				
13,78	SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	s					
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	-17,56	Si	s				

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett



***n*-Butoxi(tris(di-*tert*-butyl-*n*-butoxi)siloxi)titan (52)**Summenformel: C<sub>40</sub>H<sub>90</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>Ti

Molare Masse: 815,26 g/mol

Ausbeute: 47 %

Siedepunkt: 165 °C / 0,009 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 814 (1 %) [M]<sup>+</sup>757 (100 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

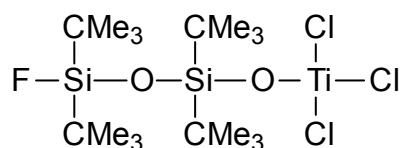
δ <sup>1</sup> H [ppm]	4,37	TiOCH <sub>2</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,52 Hz	2 H
	3,87	SiOCH <sub>2</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	6,41 Hz	6 H
	1,61 - 1,49	TiOCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> **/ SiOCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> **	m			8 H
	1,44 - 1,33	TiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> **/ SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> **	m			8 H
	1,04	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			54 H
	0,93	SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <u>CH</u> <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	7,29 Hz	9 H
	0,88	TiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <u>CH</u> <sub>3</sub>	t	<sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =	7,31 Hz	3 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	76,74	TiOCH <sub>2</sub>	s			
	63,24	SiOCH <sub>2</sub>	s			
	35,84	TiOCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub>	s			
	35,30	SiOCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub>	s			
	27,71	C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	21,20	<u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			
	19,15	SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub>	s			
	18,93	TiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub>	s			
	14,02	SiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub>	s			
	13,78	TiO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub>	s			

---

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-17,66	Si	s
------------------------------	--------	----	---

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett

**1,1,3,3-Tetra-*tert*-butyl-1-fluor-3-trichlortitoxi-1,3-disiloxan (53)**



Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{FO}_2\text{Si}_2\text{Ti}$

Molare Masse: 489,85 g/mol

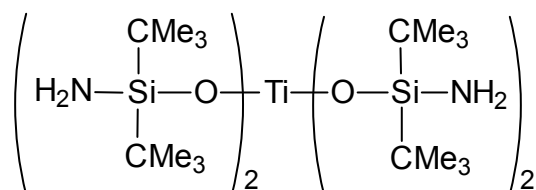
Ausbeute: 12 %

Siedepunkt: 133 °C / 0,005 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 488 (2 %)  $[\text{M}]^+$   
 431 (18 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,19	TiOSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s			18 H
	1,11	FSiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^4J_{\text{HF}} =$	1,05 Hz	18 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	27,35	FSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^3J_{\text{CF}} =$	1,00 Hz	
	27,09	TiOSiC( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^5J_{\text{CF}} =$	0,5 Hz	
	22,25	TiOSiC(CH <sub>3</sub> ) <u>C</u>	d	$^4J_{\text{CF}} =$	0,5 Hz	
	19,96	FSi <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	d	$^2J_{\text{CF}} =$	15,2 Hz	
$\delta$ $^{19}\text{F}$ [ppm]	9,24	F	s			
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-10,15	TiOSi	d	$^3J_{\text{SiF}} =$	1,4 Hz	
	-14,87	FSi	d	$^1J_{\text{SiF}} =$	316,1 Hz	

**Tetrakis(amino-di-*tert*-butyl)siloxitan (54)**

Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_4\text{Ti}$

Molare Masse: 744,47 g/mol

Ausbeute: 19 %

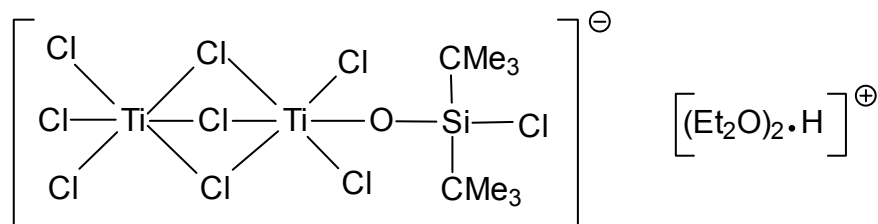
Festpunkt: 172 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 687 (60 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,03	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s	72 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	28,40	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	20,22	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	-6,86	Si	s	

**[[ $\mu^2$ -Hydrido)bis(di-ethylether)]-[(di-*tert*-butylchlorosiloxi)-octa(*tri*- $\mu^2$ -chloro)chloro-dititan(IV)at] (55)**



Summenformel:  $C_{16}H_{39}Cl_9O_3SiTi_2$

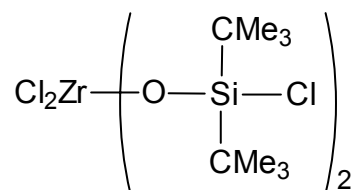
Molare Masse: 722,41 g/mol

Ausbeute: 21 %

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $C_6D_6$

$\delta$ $^1H$ [ppm]	3,25	$(CH_3CH_2)_2O$	q	$^3J_{HH} =$	6,98 Hz	8 H
	1,11	$(CH_3CH_2)_2O$	t	$^3J_{HH} =$	6,98 Hz	12 H
	1,02	$C(CH_3)_3$	s			18 H
$\delta$ $^{13}C$ [ppm]	27,07	$C(CH_3)_3$	s			
	23,92	$C(CH_3)_3$	s			
$\delta$ $^{29}Si$ [ppm]	18,33	Si	s			

### Dichlor-bis(di-*tert*-butylchlor)siloxizirkon (56)



Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Si}_2\text{Zr}$

Molare Masse: 549,66 g/mol

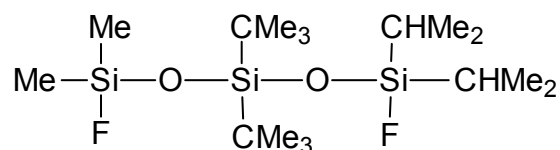
Ausbeute: 21 %

Zersetzungspunkt: 218 °C

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 492 (18 %)  $[\text{M}-\text{CMe}_3]^+$

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

$\delta$ $^1\text{H}$ [ppm]	1,19	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s	36 H
$\delta$ $^{13}\text{C}$ [ppm]	27,29	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	23,89	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
$\delta$ $^{29}\text{Si}$ [ppm]	8,61	Si	s	

**1,5-Difluor-3,3-di-*tert*-butyl-1,1-dimethyl-5,5-di-*iso*-propyl-1,3,5-trisiloxan (57)**


Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>38</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>

Molare Masse: 384,73 g/mol

Ausbeute: 32 %

Siedepunkt: 82 °C / 0,009 mbar

Massenspektrum: (E. I.) m/z [u] 341 (8 %) [M-CHMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

327 (98 %) [M-CMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

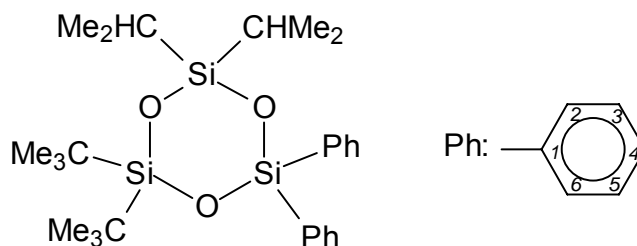
δ <sup>1</sup> H [ppm]	1,09 - 1,02	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> **	m		14 H
	1,02	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		18 H
	0,24	CH <sub>3</sub>	d	<sup>3</sup> J <sub>HF</sub> = 6,12 Hz	6 H
δ <sup>13</sup> C [ppm]	27,33	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	20,22	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s		
	16,18	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 8,3 Hz	
	16,78	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	d	<sup>3</sup> J <sub>CF</sub> = 8,5 Hz	
	12,75	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 17,0 Hz	
	-0,87	CH <sub>3</sub>	d	<sup>2</sup> J <sub>CF</sub> = 19,3 Hz	
δ <sup>19</sup> F [ppm]	32,95	FSiCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s		
	13,14	FSi(CH <sub>3</sub> )	s		
δ <sup>29</sup> Si [ppm]	-10,44	Si(CH <sub>3</sub> )	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 277,0 Hz	
	-14,18	SiCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	d	<sup>1</sup> J <sub>SiF</sub> = 302,0 Hz	
	-24,24	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ***	t	<sup>3</sup> J <sub>SiF</sub> = 0,1 Hz	

\* Prochiraler Effekt

\*\* Überlagerung der Signale zum Multiplett

\*\*\* Überlagerung der Signale zum Triplet

**2,2-Di-*tert*-butyl-6,6-diphenyl-4,4-di-*iso*-propyl-2,4,6-cyclotrisiloxan (58)**



Summenformel:	$C_{26}H_{42}O_3Si_3$
Molare Masse:	486,24 g/mol
Ausbeute:	43 %
Siedepunkt:	140 °C / 0,02 mbar
Festpunkt:	95 °C
Massenspektrum:	(E. I.) m/z [u] 443 (10 %) [M-CHMe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 429 (100 %) [M-CMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR); Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm]	7,75 - 7,65	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	m	10 H
	1,18 - 1,03	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> **	m	14 H
	0,99	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	18 H
$\delta$ <sup>13</sup> C [ppm]	136,00	C <sub>4</sub>	s	
	133,93	C <sub>2,6</sub>	s	
	129,86	C <sub>1</sub>	s	
	127,66	C <sub>3,5</sub>	s	
	27,33	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	20,44	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	17,47	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	s	
	17,34	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	s	
	15,23	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	
$\delta$ <sup>29</sup> Si [ppm]	-12,13	SiCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	
	-12,78	SiC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	s	
	-37,90	Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	s	

\* Prochiraler Effekt

\*\* Überlagerung der Signale zum Multipllett



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **42** (1995) 147.
- [2] P. D. Lickiss, Polysilanols, in: *The chemistry of organic silicon compounds*, Vol. 3, ed. by Z. Rappoport and Y. Apeloig, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (2001) 695.
- [3] A. Ladenburg, *Chem. Ber.* **4** (1871) 901.
- [4] A. Ladenburg, *Ann. Chem. Pharm.* **164** (1872) 300.
- [5] F. S. Kipping, *Proc. Chem. Soc.* **27** (1912) 143.
- [6] C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* (1952) 2840.
- [7] P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 1585.
- [8] L. H. Sommer, L. J. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1030.
- [9] A. Hunyar, *Chemie der Silicone*, VEB-Verlag Technik, Berlin, 2. Aufl. (1959) 11.
- [10] M. A. Brook, in: *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley Interscience, New York (1999) 74.
- [11] M. Weidenbruch, H. Pesel, D. V. Hieu, *Z. Naturforsch.* **35 b** (1981) 31.
- [12] O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519** (1984) 87.
- [13] O. Graalman, U. Klingebiel, M. Meyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 872.
- [14] O. Graalman, U. Klingebiel, M. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534** (1986) 109.
- [15] S. Kliem, *Examensarbeit* (2001) 32, 37.
- [16] S. Kliem, C. Reiche, U. Klingebiel, Functionalized Silanols and Silanolates, in: *Silicon Chemistry*, ed. by P. Jutzi, U. Schubert, VCH Weinheim (2003) 338.
- [17] M. J. Fink, D. J. De Young, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1070.
- [18] M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 821.
- [19] M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 822.
- [20] P. D. Lickiss, Organosilicon Chemistry, in: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. by R. Bruce King, Vol. 7, Wiley New York (1994) 3788.
- [21] *Gmelin – Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., System Nr. 15, Vol. 4 (1989).
- [22] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, John Wiley & Sons, New York, (1980) 847.

- [23] J. Davis, *Philos. Trans.* 1 (1812) 352.
- [24] U. Wannagat, H. Buerger, *Angew. Chem.* 76 (1964) 497;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 446.
- [25] U. Wannagat, *Adv. Inorg. Radiochem.* 6 (1964) 225.
- [26] P. Neugebauer, B. Jaschke, U. Klingebiel, Recent developments in the chemistry of compounds with silicon-nitrogen bonds, in: *The chemistry of organic Silicon Compounds Vol. 3*, Ed. by Z. Rappoport and Y. Apeloig, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (2001) 429.
- [27] H. Schmidbaur, H. Schuh, *Z. Naturforsch.* 45 b (1990) 1679.
- [28] S. D. Brewer, C. P. Haber, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3888.
- [29] W. Fink, *Angew. Chem.* 73 (1961) 736.
- [30] W. Fink, *Chem. Ber.* 96 (1963) 1071.
- [31] W. Fink, *Helv. Chem. Acta* 46 (1963) 720.
- [32] W. Fink, *Angew. Chem.* 78 (1966) 803;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 760.
- [33] J. Haiduc, D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Acad. Press Inc., London (1987) 221.
- [34] H. J. Rakebrandt, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 1264.
- [35] U. Klingebiel, N. Vater, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3277.
- [36] U. Klingebiel, N. Vater, *Angew. Chem.* 94 (1982) 870;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 857.
- [37] T. Kottke, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, U. Pieper, S. Walter, D. Stalke, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1941.
- [38] H. J. Rakebrandt, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, U. Wenzel, D. Mootz, *J. Organomet. Chem.* 534 (1996) 237.
- [39] U. Klingebiel, A. Meller, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2430.
- [40] U. Klingebiel, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 27.
- [41] U. Klingebiel, J. Neemann, A. Meller, *Monatsh. Chem.* 108 (1977) 1099.
- [42] U. Kliebisch, U. Klingebiel, A. Meller, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4561.
- [43] E. Egert, U. Kliebisch, U. Klingebiel, D. Schmidt, *Z. Naturforsch.* 42b (1987) 23.
- [44] U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) 33.
- [45] U. Klingebiel, D. Bentmann, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 381.
- [46] K. S. Pitzner, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 2140.

- [47] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4493.
- [48] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 884.
- [49] N. Wiberg, K. Schulz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053.
- [50] N. Wiberg, K. Schulz, G. Reber, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1986) 591.
- [51] M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 638;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 649.
- [52] D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick,  
*Z. Naturforsch.* 42b (1987) 1337.
- [53] M. Jendras, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* 58b (2003) 246.
- [54] U. Klingebiel, S. Schütte, D. Schmidt-Bäse, Homo- and heterocyclic silicon-oxygen systems- rings and cages, in: *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam (1992) 75.
- [55] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. N. Olmstead, P. P. Power,  
*Angew. Chem.* 105 (1993), 459;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 425.
- [56] O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick,  
*Angew. Chem.* 96 (1984) 904;  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 891.
- [57] D. Schmidt-Bäse, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* 364 (1989) 313.
- [58] U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1889.
- [59] C. Reiche, S. Kliem, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, C. Voit, R. Herbst-Irmer, S. Schmatz, *J. Organomet. Chem.* 667 (2003) 24.
- [60] E. Egert, M. Haase, U. Klingebiel, C. Lensch, D. Schmidt, G. M. Sheldrick,  
*J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 19.
- [61] S. Kliem, U. Klingebiel, Stepwise synthesis of siloxanes – rings and cages, in: *Silicon for the Chemical Industry VI*, ed. by H. A. Øye, H. M. Rong, L. Nygaard, G. Schüssler, J. Tuset, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, (2002) 139.
- [62] I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* 39 (1996) 159.
- [63] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 101. Aufl. (1995) 887, 905.
- [64] S. Kliem, U. Klingebiel, S. Schmatz, *J. Organomet. Chem.* 686 (2003) 16.

- [65] C. Reiche, Examensarbeit (**2000**).
- [66] K. Dippel, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Chem. Ber.* **120** (**1987**) 611.
- [67] B. Jaschke, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel, P. Neugebauer, T. Pape, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (**1999**) 1683.
- [68] S. Schütte, F. Pauer, U. Klingebiel, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **582** (**1990**) 151.
- [69] D. Bentmann, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, **36b** (**1981**) 1356.
- [70] K. Hensen, P. Pickel, *Liebigs Annalen der Chemie* (**1980**) 223.
- [71] Y. Nakadaira, O. Kazuya, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **309** (**1986**) 247.
- [72] M. Driess, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Organometallics* **124** (**1991**) 1931.
- [73] A. J. Millewolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics* **11** (**1992**) 1091.
- [74] M. Driess, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **104** (**1992**) 350;  
*Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31** (**1992**) 316.
- [75] M. Driess, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the related Elements* **64** (**1992**) 39.
- [76] B. E. Eichler, G. E. Miracle, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Main Group Metal Chemistry* **22** (**1999**) 147.
- [77] N. Auner, M. Grasmann, *J. Organomet. Chem.* **621** (**2001**) 10.
- [78] R. Wolfgramm, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (**1998**) 1031.
- [79] R. Wolfgramm, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (**1998**) 1035.
- [80] R. Wolfgramm, T. Müller, U. Klingebiel, *Organometallics* **17** (**1998**) 3222.
- [81] F. Diedrich, U. Klingebiel, F. Dall'Antonia, C. Lehmann, M. Noltemeyer, T. R. Schneider, *Organometallics* **19** (**2000**) 5376.
- [82] R. West, B. Bichlmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (**1972**) 1649.
- [83] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Comm.* (**1997**) 365.
- [84] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. Roesky, *Chem. Rev.* **96** (**1996**) 2205.
- [85] L. King, A. C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.* **6** (**1996**) 1.
- [86] A. Haoudi-Mazzah, A. Mazzah, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **46b** (**1991**) 587.

- [87] C. Gervais, F. Babonneau, M. E. Smith, *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (2001) 1971.
- [88] C. Gervais, F. Babonneau, D. Hoebbel, M. E. Smith, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **17** (2000) 2.
- [89] J. Beckmann, K. Jurkschat, D. Mueller, S. Rabe, M. Schuermann, *Organometallics* **18** (1999) 2326.
- [90] D. Hoebbel, M. Nacken, H. Schmidt, V. Huch, M. Veith, *Journal of Materials Chemistry* **8** (1998) 171.
- [91] M. B. Hursthouse, M. A. Hossain, *Polyhedron* **3** (1984) 95.
- [92] V. A. Zeitler, C. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4618.
- [93] D. Hobbel, M. Nacken, H. Schmidt, V. Huch, M. Veith, *J. Mat. Chem.*, **8** (1998) 171.
- [94] R. Murugavel, M. Bhattacharjee, H. W. Roesky, *Appl. Organometal. Chem.* **13** (1999) 227.
- [95] T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 122.
- [96] E. Solari, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, M. Rosi, A. Sgamellotti, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 2018.
- [97] R. Bettenhausen, W. Milius, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **3** (1997).
- [98] S. Rannabauer, T. Habereeder, H. Nöth, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **58b**, (5) (2003) 410.
- [99] F. Wellner, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **51b** (1996) 1359.
- [100] L. Chen, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, X. Feng, R. A. Heintz, C. Uzelmeir, *Inorg. Chem.* **35** (1996), 7358.
- [101] S. P. Kolesnikov, I. V. Lyudkovskaya, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)*, **79** (1985) 74.
- [102] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammler, H. G. Stammler, *Organometallics* **19**, (2000) 1442.
- [103] L. D. Henderson, W. E. Piers, G. J. Irvine, R. McDonald, *Organometallics* **21** (2002) 340.
- [104] D. André, R. Fourme, K. Zechmeister, *Acta Crystallogr. B* **28** (1972) 2389.
- [105] N. Kuze, N. Kuroki, H. Takeuchi, T. Egawa, S. Konaka, *J. Mol. Struct.* **301** (1993) 81.
- [106] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).

- [107] D. Bentmann, U. Klingebiel, *J. Fluorine Chem.* 15 (1980) 519.
- [108] G.M Sheldrick SHELXS-90, *Acta Crystallogr. A*46 (1990) 467.
- [109] G.M Sheldrick SHELXL-97, Universität Göttingen (1997).

## Publikationen

S. Kliem, U. Klingebiel, **Stepwise Synthesis of Siloxanes - Rings and Cages -**, in: *Silicon for the Chemical Industry VI*, ed. by H. A. Øye, Trondheim, Norway (2002) 139 – 150.

S. Kliem, C. Reiche, U. Klingebiel, **SiO- and SiOSiN-Chains, Rings, and Cages**, in: *Organosilicon Chemistry 5*, ed. by N. Auner, J. Weis, VCH Weinheim (2003) 254 – 260.

S. Kliem, C. Reiche, U. Klingebiel, **Functionalized Silanoles and Silanolates**, in: *Silicon Chemistry*, ed. P. Jutzi, U. Schubert, VCH Weinheim (2003) 338 – 347.

C. Reiche, S. Kliem, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, C. Voit, R. Herbst-Irmer, S. Schmatz, **Aminosilanolates as precursors of four- and eightmembered (SiNSiO)rings**, *J. Organomet. Chem.* 667 (2003) 24 – 34.

S. Kliem, U. Klingebiel, S. Schmatz, **Intramolecular Rearrangement of Organosilyl Groups between Oxygen and Nitrogen in Aminosiloxanes: A joint Experimental/Theoretical Study**, *J. Organomet. Chem.* 686 (2003) 16 – 23.

S. Kliem, U. Klingebiel, **Silyl Group Migrations between Oxygen and Nitrogen in Aminosiloxanes**, in: *Organosilicon Chemistry 6*, ed. by N. Auner, J. Weis, VCH Weinheim (2004) im Druck.

S. Kliem, U. Klingebiel, **Stepwise Synthesis of SiOSiN-Rings and Cages**, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (2004) im Druck.

S. Kliem, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, **Reactions of TiCl<sub>4</sub> with Fluoro-, Chloro- and Amino di-tert-butylsilanol to FSi(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OTiCl<sub>3</sub>, [ClSi(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OTi<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>]<sup>⊖</sup> [H(OEt)<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup> and Ti[OSi(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>**, in Vorbereitung

## Vorträge (\*) und Poster (\*\*)

S. Kliem, C. Reiche, U. Klingebiel, **Fuorsubstituierte Siloxane und Aminosiloxane - Synthese und Strukturen - (\*)**, 9. Deutscher Fluortag, Schmitten i. Taunus, September 2000.

S. Kliem, C. Reiche, U. Klingebiel, **Homo- und heterocyclische (SiO)- und (SiOSiN)-Ringe und Käfige (\*\*)**, Silicium-Schwerpunkt, Werfenweng, Österreich, September 2000.

C. Reiche, S. Kliem, U. Klingebiel, **Fluorine containing Siloxanes and Aminosiloxanes (\*\*)**, 13<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry, Bodeaux, Frankreich, Juli 2001.

C. Reiche, S. Kliem, U. Klingebiel,  
**From Silanols and Aminosilanols to Homo- and Heterocyclic SiO- and SiOSiN-Rings and Cages** (\*\*),  
1<sup>th</sup> European Silicon Days, München, September 2001.

S. Kliem, U. Klingebiel, C. Reiche,  
**Funktionalisierte Silanole und Silanolate** (\*),  
DFG-, FWF-Berichtskolloquium, Werfenweng, Österreich, Mai 2002.

S. Kliem, U. Klingebiel,  
**Stepwise Synthesis of Siloxanes - Rings and Cages** - (\*/\*\*),  
Silicon for the Chemical Industry VI, Loen, Norway, Juni 2002.

S. Kliem, U. Klingebiel,  
**Fluorsubstituierte Siloxane und Aminosiloxane - Synthese und Strukturen** (\*),  
10. Deutscher Fluortag, Schmitten i. Taunus, September 2002.

S. Kliem  
**Intramolekulare Silylgruppenwanderung zwischen Sauerstoff und Stickstoff in Aminosiloxanen** (\*),  
Stipendiatentreffen des Fonds der Chemischen Industrie, Marburg, Juni 2003.

U. Klingebiel, S. Kliem,  
**Intramolecular Rearrangement of Organosilyl Groups between Oxygen and Nitrogen in Aminosiloxanes** (\*),  
XVth FEChem Conference, Zürich, Schweiz, August 2003.

S. Kliem, U. Klingebiel,  
**Stepwise Synthesis of SiOSiN-Rings and Cages** (\*\*),  
XVth FEChem Conference, Zürich, Schweiz, August 2003.

U. Klingebiel, S. Kliem,  
**Stepwise Synthesis of SiOSiN-Rings and Cages** (\*),  
10<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS X), Burlington, USA, August 2003.

S. Kliem, U. Klingebiel,  
**Silylgroup Migrations between Oxygen and Nitrogen in Aminosiloxanes** (\*\*),  
2<sup>nd</sup> European Organosilicon Days, München, September 2003.



## Lebenslauf

Name: Susanne Kliem

Geboren: 22.02.1977 in Homberg

Schulbesuch: 1983 - 1987 Grundschule in Homberg  
1987 - 1996 Bundespräsident-Theodor-Heuss-Gymnasium in Homberg  
17. Juni 1996 Abitur

Studium: 23. Sept. 1996 Immatrikulation an der Georg-August-Universität, Göttingen  
Fach: Chemie und Biologie auf Lehramt (Sek. II)  
1999 - 2001 Studentische bzw. wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie Göttingen  
2000 - 2001 Förderung durch das Stipendium für Lehramtskandidaten durch die Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie  
29. Mai 2001 Erstes Staatsexamen

Promotion: 2001 - 2003 Experimentelle Promotionsarbeit im Institut für Anorganische Chemie Göttingen unter der Leitung von Prof. Dr. U. Klingebiel  
2001 - 2003 Förderung durch das Stipendium für Doktoranden durch die Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie  
2001 - 2004 Wissenschaftliche Hilfskraft bzw. Angestellte im Institut für Anorganische Chemie Göttingen  
05. Nov. 2003 Tag der mündlichen Promotionsprüfung





