

**SYNTHESE UND BIOLOGISCHE
CHARAKTERISIERUNG NEUARTIGER
SILICIUMORGANISCHER WIRKSTOFFE
SOWIE SYNTHESE NEUARTIGER
SILICIUMORGANISCHER SYNTHESE-BAUSTEINE**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Marcel Geyer
aus Werneck

Würzburg 2015

Eingereicht am

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter

2. Gutachter

der Dissertation

1. Prüfer

2. Prüfer

3. Prüfer

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Oktober 2010 bis März 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Reinhold Tacke durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Can Silicon Make an Excellent Drug Even Better? An *in vitro* and *in vivo* Head-to-Head Comparison between Loperamide and Its Silicon Analogue Sila-Loperamide

M. Geyer, E. Wellner, U. Jurva, S. Saloman, D. Armstrong, R. Tacke

ChemMedChem **2015**, *10*, 911–924.

Si- and C-Functional Organosilicon Building Blocks for Synthesis Based on 4-Silacyclohexan-1-ones Containing the Silicon Protecting Groups MOP (4-Methoxyphenyl), DMOP (2,6-Dimethoxyphenyl), or TMOP (2,4,6-Trimethoxyphenyl)

M. Geyer, O. Karlsson, E. Wellner, J. A. Baus, R. Tacke

J. Org. Chem. **2015**, *80*, 5804–5811.

Synthesis and Pharmacological Properties of New Silicon-Containing GPR81 and GPR109A Agonists

M. Geyer, J. A. Baus, O. Fjellström, E. Wellner, L. Gustafsson, R. Tacke

ChemMedChem **2015**; doi: 10.1002/cmde.201500343.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
CI	chemische Ionisation
d	Tag(e)
EC ₅₀	Konzentration mit halbmaximalem Effekt
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
eV	Elektronenvolt
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier Transformation
G-Protein	Guaninnucleotid-bindendes Protein
GC	Gaschromatographie
Gef.	Gefunden
GUI	Graphical User Interface
h	Stunde(n)
HBSS	Hanks` Balanced Salt Solution
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
IC ₅₀	Konzentration mit halbmaximalem Hemmeffekt
λ	Wellenlänge
Lit.	Literatur
M	Molar(er)
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
p.a.	zur Analyse (pro analysi)
SD	Standardabweichung
SEM	Standardfehler des arithmetischen Mittels
T	Temperatur
t _R	Retentionszeit
u	atomare Masseneinheit

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen mit Bezug auf chemische Verbindungen:

9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
DCME	1,1-Dichlordimethylether
DMOP	2,6-Dimethoxyphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
Me	Methyl
MOP	4-Methoxyphenyl
mph	Morpholin
OEt	Ethoxy
OMe	Methoxy
Ph	Phenyl
pz	1 <i>H</i> -Pyrazol
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMOP	2,4,6-Trimethoxyphenyl
TMS	Tetramethylsilan

Abkürzungen mit Bezug auf die NMR-Spektroskopie:

br.	breit(es)
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
s	Singulett
t	Triplett

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	5
2.1	Sila-loperamid (1b) – ein siliciumorganischer μ -Opiatrezeptor-Agonist	5
2.2	Siliciumhaltige Synthese-Bausteine basierend auf Verbindungen des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs	6
2.3	Siliciumorganische GPR81- und GPR109A-Agonisten	8
3	Sila-loperamid (1b) – ein siliciumorganischer μ-Opiatrezeptor-Agonist	11
3.1	Synthese von Sila-loperamid (1b).....	11
3.2	Vergleichende physikalisch-chemische und biologische Charakterisierung von Loperamid (1a) und Sila-loperamid (1b).....	15
3.2.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften von 1a und 1b	15
3.2.2	Pharmakodynamische und pharmakokinetische Eigenschaften von 1a und 1b	16
3.2.3	Metabolismus-Studien von 1b	19
4	Siliciumhaltige Synthese-Bausteine basierend auf Verbindungen des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs	23
4.1	Synthese neuer siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- Typs.....	23
4.2	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-onoxim- Typs.....	24
4.3	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 1,4-Azasilepan-7-on-Typs	25
4.3.1	Synthese der Zielverbindungen	25
4.3.2	Studien zur Abspaltung der MOP-, DMOP- und TMOP-Schutzgruppe mittels Chlorwasserstoff.....	29
4.4	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 1,4-Azasilepan-Typs.....	30
4.5	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 2-Brom-4-silacyclohexan- 1-on-Typs	31

5	Siliciumorganische GPR81- und GPR109A-Agonisten.....	33
5.1	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazol-Typs.....	33
5.2	Synthese der Zielverbindungen.....	35
5.3	Physikalisch-chemische und biologische Charakterisierung der Zielverbindungen..	39
5.3.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften.....	39
5.3.2	Pharmakodynamische und pharmakokinetische <i>in vitro</i> -Eigenschaften.....	40
6	Zusammenfassung	43
7	Summary	49
8	Experimenteller Teil.....	55
8.1	Arbeits- und Messtechnik	55
8.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	55
8.1.2	Messtechnik.....	56
8.2	Synthesen	59
9	Literaturverzeichnis	123
10	Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	127
11	Anhang B: Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung 37.....	149
12	Anhang C: Formelregister	159
13	Danksagung.....	167

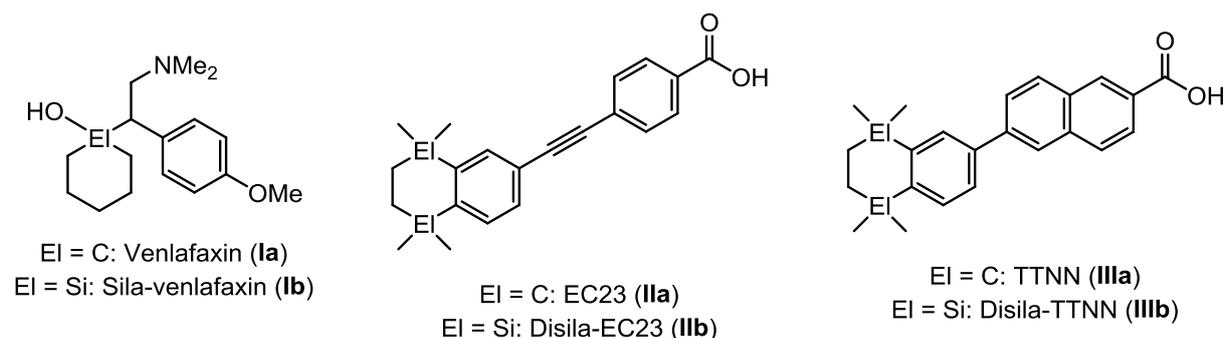
1 Einleitung

Ein wichtiges Forschungsgebiet unserer Arbeitsgruppe ist die Entwicklung und Synthese von neuartigen siliciumorganischen Wirkstoffen und Synthese-Bausteinen basierend auf den Vorteilen der synthetischen Organosilicium-Chemie gegenüber der klassischen organischen Kohlenstoff-Chemie.^[1,2] Die prinzipielle Vorgehensweise ist hierbei der formale Austausch eines bestimmten Kohlenstoff-Atoms in einem organischen Wirkstoffmolekül durch ein Silicium-Atom (C/Si-Austausch, Sila-Substitution). Die Zugehörigkeit der beiden Elemente zur 14. Gruppe des Periodensystems bringt einige Gemeinsamkeiten, aber auch fundamentale Unterschiede, wie zum Beispiel den im Vergleich zum Kohlenstoff größeren Kovalenzradius des Siliciums und unterschiedliche Elektronegativitäten der beiden Elemente, mit sich. Dies führt zu deutlichen Veränderungen in der Molekülgeometrie durch unterschiedliche Bindungslängen analoger Kohlenstoff-Element- und Silicium-Element-Bindungen sowie deutlich verschiedenen Bindungspolarisierungen. Mit Hilfe dieses Konzepts der C/Si-Bioisosterie können wesentliche pharmakodynamische und pharmakokinetische Eigenschaften eines Wirkstoffs wie Rezeptor-Affinität, Rezeptor-Selektivität sowie Metabolismus beeinflusst und im Idealfall verbessert werden.

Wenn an ein zentrales Kohlenstoff-Atom eines Wirkstoffmoleküls lipophile Substituenten gebunden sind, bringt das entsprechende Sila-Analogon eine höhere Lipophilie mit sich, was wiederum durch die verschiedenen Kovalenzradien von Kohlenstoff und Silicium begründet werden kann (Vergrößerung der lipophilen Moleküloberfläche). Diese Änderung der Lipophilie kann auf vielfältige Art und Weise die *in vivo*-Eigenschaften eines Pharmakons beeinflussen. Ein weiterer spezieller Effekt ist die vergrößerte Azidität eines Silanols (R_3Si-OH) verglichen mit der des analogen Alkohols (R_3C-OH), insbesondere in den Fällen, in denen am Silicium-Atom stark elektronenziehende Substituenten gebunden sind. Daraus resultieren bevorzugte Donor-Eigenschaften der Hydroxyl-Gruppe eines Silanols in Wasserstoff-Brückenbindungen im Vergleich zu denen des entsprechenden Alkohols. In Pharmakophoren – den Teilen eines Wirkstoffmoleküls, die maßgeblich für die Rezeptor-Bindung verantwortlich sind –, in denen die C-OH-Gruppe als Wasserstoffbindungs-Donor fungiert, kann der C/Si-Austausch ($\rightarrow Si-OH$) zur Ausbildung von stärkeren Ligand-Rezeptor-Bindungen führen. Hierdurch können beispielsweise bessere pharmakologische Wirksamkeiten und längere Wirkdauer eines entsprechenden Sila-Wirkstoffs erreicht werden.^[1]

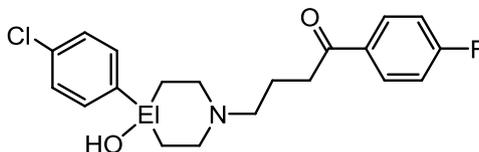
Es soll hier allerdings auch erwähnt werden, dass die Methode der Sila-Substitution aus Gründen der chemischen Stabilität begrenzt ist, beispielsweise durch die thermodynamische Instabilität von Silicium–Element-Doppel- und Dreifachbindungen, welche nur durch sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten kinetisch stabilisiert werden können. Deshalb ist der Austausch eines sp- oder sp²-hybridisierten Kohlenstoff-Atoms eines Wirkstoffs durch ein Silicium-Atom praktisch nicht möglich. Unter kontrollierten Laborbedingungen sind kinetisch stabilisierte Si–C-Mehrfachbindungen zwar mittlerweile durchaus bekannt,^[3–5] unter physiologischen Bedingungen ist dies allerdings unvorstellbar. Eine weitere Limitierung stellt die hydrolytische Instabilität vieler Silicium–Element-Bindungen dar, welche unter physiologischen Bedingungen rasche Hydrolyse eingehen [z. B. R₃Si–XR + H₂O → R₃Si–OH + HXR (X = O, S)]. Allerdings bietet dieser Umstand auch die Möglichkeit zur Entwicklung von kurz-wirkenden Pharmaka, welche durch kontrollierte hydrolytische Zersetzung abgebaut werden.

Das Konzept der Sila-Substitution führte schon in der Vergangenheit zur erfolgreichen Synthese von siliciumorganischen Wirkstoffen, wie beispielsweise Sila-venlafaxin (**Ib**), dem Sila-Analogon des Serotonin/Noradrenalin-Wiederaufnahme-Hemmers Venlafaxin (**Ia**),^[6] oder die beiden RAR-selektiven Retinoid-Agonisten Disila-EC23 (**Iib**) und Disila-TTNN (**IIIb**), die sich von den Muttersubstanzen EC23 (**IIa**) und TTNN (**IIIa**) durch zweifache Sila-Substitution ableiten.^[2f]



Ein weiterer potenter Wirkstoff aus unserem Arbeitskreis ist Sila-haloperidol (**IVb**), ein Silicium-Analogon des als Antipsychotikum klinisch eingesetzten Dopaminrezeptor-Antagonisten Haloperidol (**IVa**). Sila-haloperidol (**IVb**) zeigt ähnliche Affinitäten bezüglich der humanen D₁-, D₃-, D₄- und D₅-Rezeptoren, weist allerdings eine fünffach höhere D₂-Rezeptor-Affinität auf.^[7] Sila-haloperidol (**IVb**) ist zudem ein sehr gutes Beispiel für die signifikanten Veränderungen des Metabolisierungsprozesses verglichen mit dem der Kohlenstoff-basierten Muttersubstanz **IVa**. So konnte beispielsweise der beim Abbau von

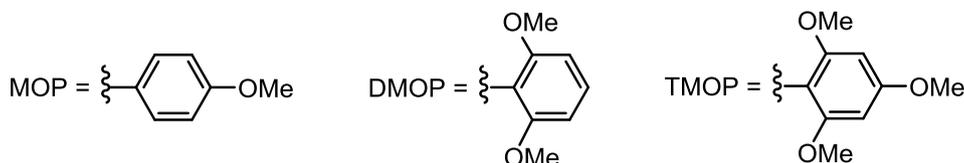
Haloperidol (**IVa**) auftretende neurotoxische Metabolit, der für die drastischen Nebenwirkungen verantwortlich gemacht wird, beim Metabolismus von Sila-haloperidol (**IVb**) nicht beobachtet werden.^[8]



El = C: Haloperidol (**IVa**)
 El = Si: Sila-haloperidol (**IVb**)

Zuletzt soll an dieser Stelle auch noch erwähnt werden, dass die Disparität zwischen Kohlenstoff und Silicium dazu führt, dass viele Syntheserouten zu organischen Wirkstoffen nicht auf die entsprechenden Sila-Analoga übertragbar sind und deshalb ganz neue Synthesestrategien ausgearbeitet werden müssen. Hier kommt nun die Chemie der Schutzgruppen ins Spiel, da diese in der siliciumorganischen Synthesechemie häufig Einsatz finden, um die gleichen funktionellen Gruppen wie bei den entsprechenden Kohlenstoff-Analoga aufzubauen. Nennenswert in diesem Zusammenhang ist der Aufbau eines tertiären Silanols (R_3Si-OH) im Vergleich zum tertiären Alkohol (R_3C-OH), der unter anderem auch bei der Synthese von Sila-haloperidol (**IVb**) vorgenommen wurde.^[7]

Daher hat die Erforschung und Verbesserung siliciumgebundener Schutzgruppen immer mehr an Bedeutung gewonnen. Als sehr potente Silicium-Schutzgruppen stellten sich in vielen Synthesen die säurelabilen Methoxy-substituierten Phenyl-Einheiten 4-Methoxyphenyl (MOP), 2,6-Dimethoxyphenyl (DMOP) und 2,4,6-Trimethoxyphenyl (TMOP) heraus. Deren unterschiedliche Reaktivität bei der selektiven Abspaltung bezüglich der verwendeten Reaktionsparameter wurde mittlerweile an ausgewählten Testsystemen ausgiebig untersucht.^[9,10]



Die TMOP-Schutzgruppe stellte sich in der Vergangenheit als besonders wertvoll heraus, da sie sich bereits unter sehr milden sauren Bedingungen selektiv abspalten lässt,^[11-15] und wurde daher bereits mehrfach zur Synthese von Sila-Wirkstoffen eingesetzt.^[2d,8,11]

2 Zielsetzung

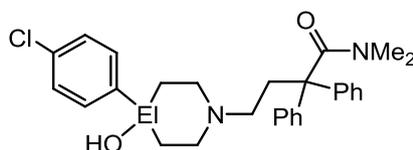
Basierend auf dem Konzept der C/Si-Bioisosterie sollte diese Arbeit die bisher auf dem Gebiet der siliciumorganischen Wirkstoffe durchgeführten Untersuchungen fortsetzen und weiter vertiefen. Die Schwerpunkte lagen dabei einerseits auf der Synthese von Sila-Analoga bekannter Kohlenstoff-basierter Wirkstoffe und andererseits auf der Synthese neuartiger siliciumorganischer Synthese-Bausteine unter Verwendung der 4-Methoxyphenyl- (MOP), 2,6-Dimethoxyphenyl- (DMOP) und 2,4,6-Trimethoxyphenyl- (TMOP)-Schutzgruppe.

Durch vergleichende pharmakologische Charakterisierung der dargestellten siliciumorganischen Wirkstoffe und deren Kohlenstoff-Muttersubstanzen sollte der Einfluss der Sila-Substitution auf die pharmakodynamischen und pharmakokinetischen Eigenschaften systematisch erforscht werden. Die einzelnen Ziele werden in den folgenden Abschnitten detailliert erläutert.

2.1 Sila-loperamid (**1b**) – ein siliciumorganischer μ -Opiatrezeptor-Agonist

2,2-Diphenyl-4-(4-aryl-4-hydroxypiperidino)butyramide wurden in den frühen 1970er Jahren erstmals von Janssen et al. als Verbindungen mit antidiarrhoeischer Wirkung dargestellt und für weitergehende klinische Untersuchungen ausgewählt.^[16] In der heutigen Zeit ist Loperamid (**1a**) das meistverkaufte Antidiarrhoikum weltweit mit einem sehr gut untersuchten und verstandenen Metabolismus.

In Anknüpfung an frühere Arbeiten^[2,17] sollte eine verbesserte Synthese des bereits bekannten Silicium-Analogons des μ -Opiatrezeptor-Agonisten Loperamid (**1a**) entwickelt werden, da Sila-loperamid (**1b**) nie analysenrein dargestellt und dementsprechend auch nicht pharmakologisch untersucht werden konnte.^[17]



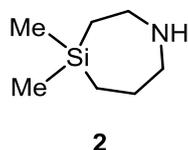
El = C: Loperamid (**1a**)
El = Si: Sila-loperamid (**1b**)

Die neue Syntheseroute sollte Schwachstellen der ursprünglichen Syntheseroute (vor allem die nur mangelhaft funktionierende selektive Abspaltung einer der beiden verwendeten 4-Chlorphenyl-Substituenten sowie die weitere Umsetzung zum Silanol und die anschließende

Trennung des vorliegenden Silanol/Disiloxan-Gemisches) eliminieren und die Synthese damit auf den aktuellen Forschungsstand der Synthese 4-Silapiperidin-basierter Wirkstoffe gebracht werden. Desweiteren wurde eine verbesserte Gesamtausbeute durch die neue Syntheseroute ins Auge gefasst. Anschließend sollten in Weiterführung der systematischen Studien unseres Arbeitskreises bezüglich Silicium-basierter Wirkstoffe^[2] die biologischen Effekte der Sila-Substitution des quartären R₃COH Kohlenstoff-Atoms der 4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxypiperidin-Gruppe von **1a** untersucht werden. Hierzu waren pharmakologische und pharmakokinetische Studien geplant.

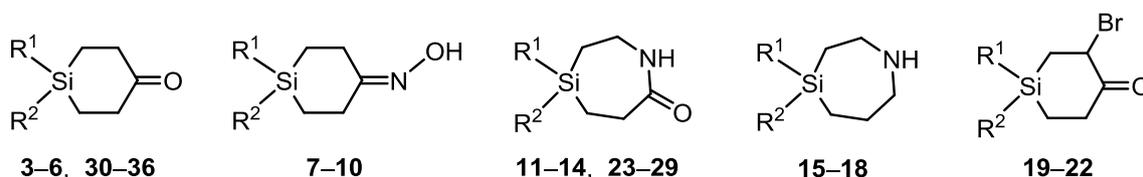
2.2 Siliciumhaltige Synthese-Bausteine basierend auf Verbindungen des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs

Verbindungen mit einem heterocyclischen Grundgerüst nehmen in der medizinischen Chemie eine wichtige Stellung ein. Siliciumhaltige Heterocyclen spielen hierbei eine immer wichtigere Rolle, beispielsweise wurde erst kürzlich für das 4,4-Dimethyl-1,4-azasilepan **2** antivirale Wirksamkeit nachgewiesen.^[18]

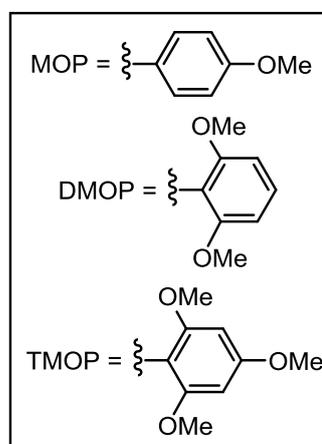


Im Zusammenhang mit unseren bisherigen Arbeiten zur Synthese neuer siliciumorganischer Wirkstoffe^[2] lag das Interesse auch auf der Entwicklung neuartiger siliciumhaltiger Synthese-Bausteine, wie beispielsweise 4-Silapiperidine,^[19] 4-[(2-Halogen-5-pyridyl)dimethylsilyl]phenylboronsäuren,^[20] (2-Halogen-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silane,^[21] 4-Silacyclohexan-1-one,^[10] (4-Sila-cyclohexan-1-yl)amine^[10] und anderen Klassen von siliciumorganischen Verbindungen mit einer heterocyclischen Gerüststruktur. In Weiterführung dieser systematischen Studien sollten basierend auf einer neuen Reihe von Verbindungen des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs (**3–6**) neue multifunktionelle siliciumhaltige Synthese-Bausteine dargestellt werden. Als Zielverbindungen wurden diesbezüglich Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-onoxim-Typs (**7–10**), des 1,4-Azasilepan-7-on-Typs (**11–14**), des 1,4-Azasilepan-Typs (**15–18**) sowie Verbindungen des 2-Brom-4-silacyclohexan-1-on-Typs (**19–22**) ausgewählt. Zudem sollten Synthese-Bausteine des 1,4-Azasilepan-7-on-Typs (**23–29**) auf Basis einer Reihe von literaturbekannten Verbindungen des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs

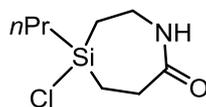
(30–36)^[10] synthetisiert werden. All dies sollte insbesondere durch Verwendung der Schutzgruppen 4-Methoxyphenyl (MOP), 2,6-Dimethoxyphenyl (DMOP) und 2,4,6-Tri-methoxyphenyl (TMOP) geschehen, da diese Gruppen durch Protodesilylierung selektiv vom Silicium-Atom abgespaltbar sein sollten.^[9,10] Als Referenz- bzw. Testsystem sollten zusätzlich die analogen Verbindungen mit einer Phenyl-Gruppe am Silicium-Atom dargestellt werden.



	R ¹	R ²
3, 7, 11, 15, 19	<i>n</i> Pr	Ph
4, 8, 12, 16, 20	<i>n</i> Pr	MOP
5, 9, 13, 17, 21	<i>n</i> Pr	DMOP
6, 10, 14, 18, 22	<i>n</i> Pr	TMOP
23, 30	Me	MOP
24, 31	Me	DMOP
25, 32	Me	TMOP
26, 33	Ph	Ph
27, 34	Ph	MOP
28, 35	Ph	DMOP
29, 36	Ph	TMOP



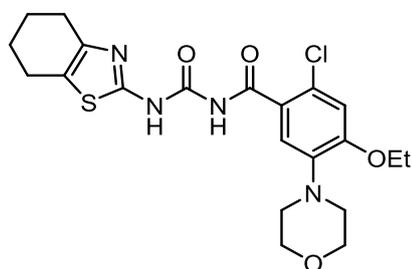
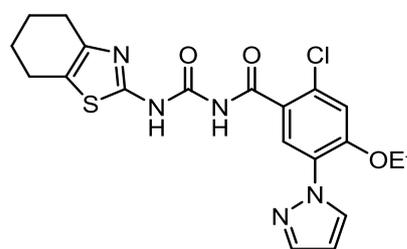
Zudem sollten in einer Machbarkeitsstudie die MOP-, DMOP- bzw. TMOP-Schutzgruppe der Verbindungen 12–14 selektiv abgespalten werden, um so jeweils 4-Chlor-4-propyl-1,4-azasilepan-7-on (37) zu generieren. Dadurch sollte zusätzlich zur Amid-Funktion, an der prinzipiell weitere Derivatisierungen vorgenommen werden könnten, ein weiteres reaktives Zentrum in Form einer Silicium–Chlor-Bindung eingeführt werden.



37

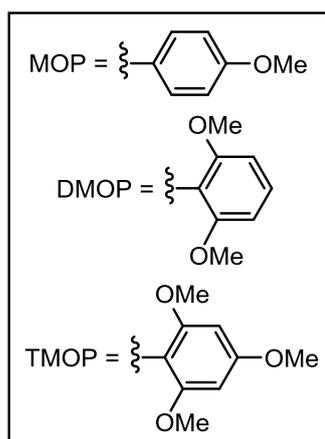
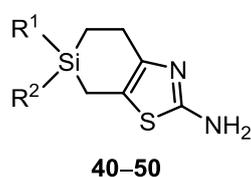
2.3 Siliciumorganische GPR81- und GPR109A-Agonisten

GPR81 ist ein G-Protein-gekoppelter Rezeptor aus der Familie der Hydroxycarbonsäure-Rezeptoren. Dieser Rezeptor weist eine ungefähr 50%ige Sequenz-Übereinstimmung mit dem Nikotinsäure-Rezeptor GPR109A auf.^[22] Beiden Rezeptoren konnte mittelbarer Einfluss auf antilipolytische Effekte nachgewiesen werden, weshalb sowohl GPR81 als auch GPR109A potentielle Wirkstoffziele bei Patienten mit Fettstoffwechselstörungen (Dyslipidämie) oder Typ-2-Diabetikern darstellen.^[23–25] Es wird angenommen, dass ein GPR81-Agonist durch Antilipolyse die freien Fettsäuren im Plasma und damit auch die ektopische Lipid-Akkumulation in beispielsweise Leber und Skelettmuskeln verringert und somit die Insulin-Empfindlichkeit bei Insulin-resistenten Personen und Typ-2-Diabetes-Patienten verbessert.^[26] Im Gegensatz zu GPR109A-Agonisten gibt es bis dato nur wenige Beispiele für aktive Verbindungen an GPR81, weshalb sich die Pharmabranche aktuell stark auf die Entwicklung potenter GPR81-Agonisten fokussiert.^[27–30] Deshalb wurde eine ganze Reihe von aktiven – auf Acylharnstoff basierenden – GPR81-Agonisten entwickelt, welche zudem Aktivität an GPR109A zeigen.^[31] Vielen dieser Agonisten konnte mittels *in vivo*-Dosis-Wirkungs-Studien eine Verringerung der freien Fettsäuren und eine Verbesserung der Glukose-Kontrolle nachgewiesen werden, allerdings einhergehend mit einer Erhöhung des Blutdrucks.^[31] Als Beispiele für aktive GPR81-Agonisten sollen die beiden auf einer 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[*d*]-thiazol-Grundstruktur basierenden Verbindungen **38** und **39** angeführt werden, welche zudem geringe Selektivität an GPR109A zeigen. Diese Wirkstoffe sollten als Ausgangspunkt für die erstmalige Entwicklung und Synthese siliciumhaltiger GPR81-Agonisten dienen und zudem als Vergleichssubstanzen bei der anschließenden pharmakologischen Charakterisierung herangezogen werden.

**38****39**

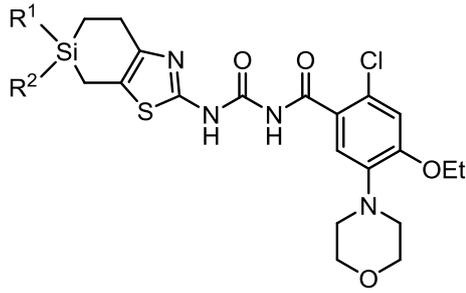
Das 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[*d*]thiazol-Gerüst ist Grundbaustein vieler moderner Wirkstoffe, wie Histaminrezeptor-Antagonisten,^[32] allosterischen Glucokinase-Beschleunigern,^[33] antimikrobieller Pharmaka,^[34] oder auch Inhibitoren von viralen Hepatitis C-Proteinen^[35].

Basierend auf den Strukturen der oben genannten Verbindungen **38** und **39** sollten zunächst neuartige siliciumhaltige Synthese-Bausteine des 2-Amino-6,6-diorganyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[*d*]thiazol-Typs (**40–50**) dargestellt werden. Dies sollte durch entsprechende Funktionalisierung der in Kapitel 2.2 vorgestellten Verbindungen des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs (**3–6** und **30–36**) erfolgen. Hierzu sollten die Schutzgruppen 4-Methoxyphenyl (MOP), 2,6-Dimethoxyphenyl (DMOP) und 2,4,6-Trimethoxyphenyl (TMOP) sowie für Machbarkeitsstudien die Phenyl-Gruppe zur Anwendung kommen, was aufgrund der ganz neuen siliciumorganischen Gerüststruktur der Zielverbindungen **40–50** eine große synthetische Herausforderung darstellte.

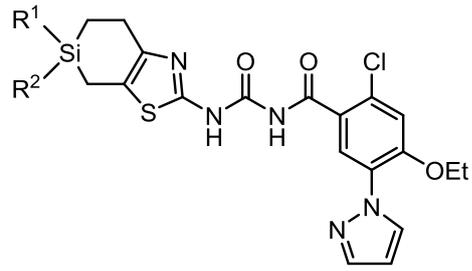


	R ¹	R ²
40	<i>n</i> Pr	Ph
41	<i>n</i> Pr	MOP
42	<i>n</i> Pr	DMOP
43	<i>n</i> Pr	TMOP
44	Me	MOP
45	Me	DMOP
46	Me	TMOP
47	Ph	Ph
48	Ph	MOP
49	Ph	DMOP
50	Ph	TMOP

Die Darstellung der potentiellen siliciumorganischen GPR81- und GPR109A-Agonisten **51–72** sollte anschließend durch Umsetzung von **40–50** mit den Kohlenstoff-basierten Synthese-Bausteinen **73**^[31] und **74**^[31] erfolgen. Die so dargestellten Verbindungen **51–72** sollten dann bezüglich ihrer pharmakologischen und pharmakokinetischen Eigenschaften charakterisiert und deren Eigenschaften mit den strukturell ähnlichen GPR81- und GPR109A-Agonisten **38** und **39** verglichen werden.

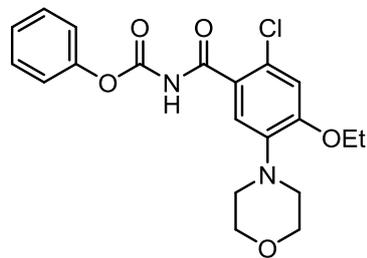
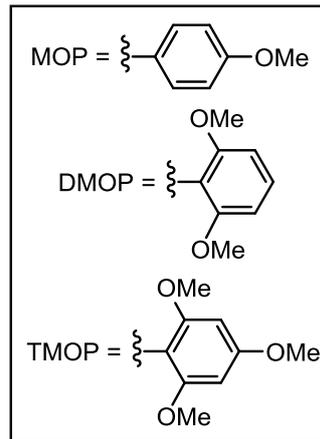


51-61

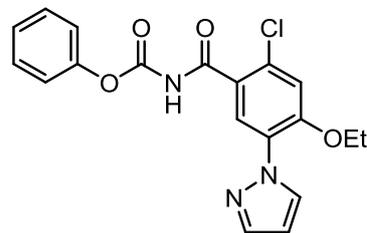


62-72

	R ¹	R ²
51, 62	<i>n</i> Pr	Ph
52, 63	<i>n</i> Pr	MOP
53, 64	<i>n</i> Pr	DMOP
54, 65	<i>n</i> Pr	TMOP
55, 66	Me	MOP
56, 67	Me	DMOP
57, 68	Me	TMOP
58, 69	Ph	Ph
59, 70	Ph	MOP
60, 71	Ph	DMOP
61, 72	Ph	TMOP



73



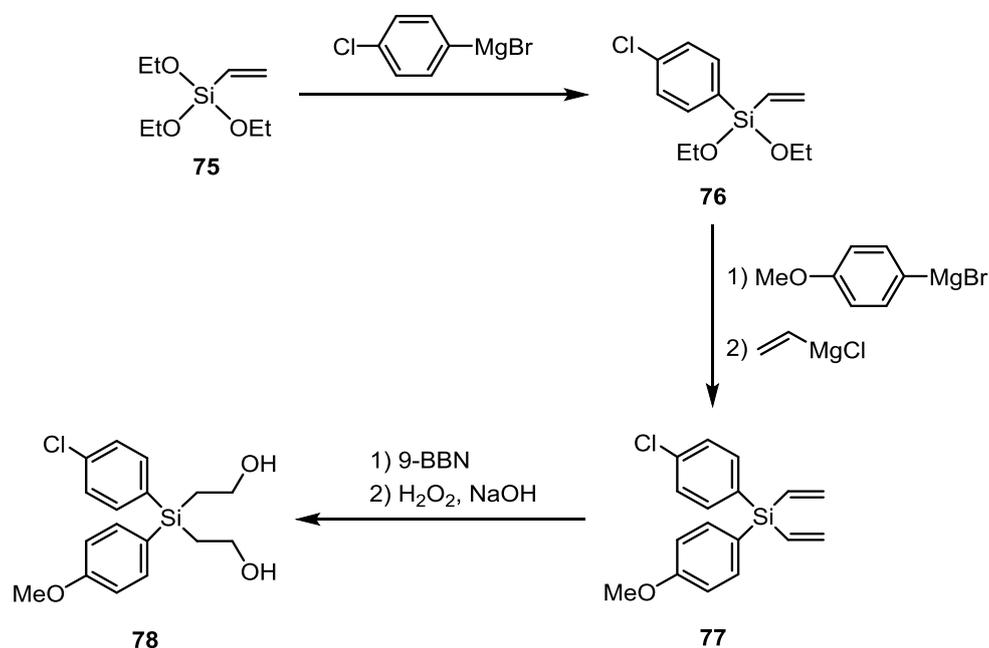
74

3 Sila-loperamid (**1b**) – ein siliciumorganischer μ -Opiatrezeptor-Agonist

3.1 Synthese von Sila-loperamid (**1b**)

Die erstmalige Darstellung von analysenreinem Sila-loperamid (**1b**) erfolgte ausgehend von Triethoxyvinylsilan (**75**) in einer mehrstufigen Synthese (siehe *Schemata 3.1–3.3*).

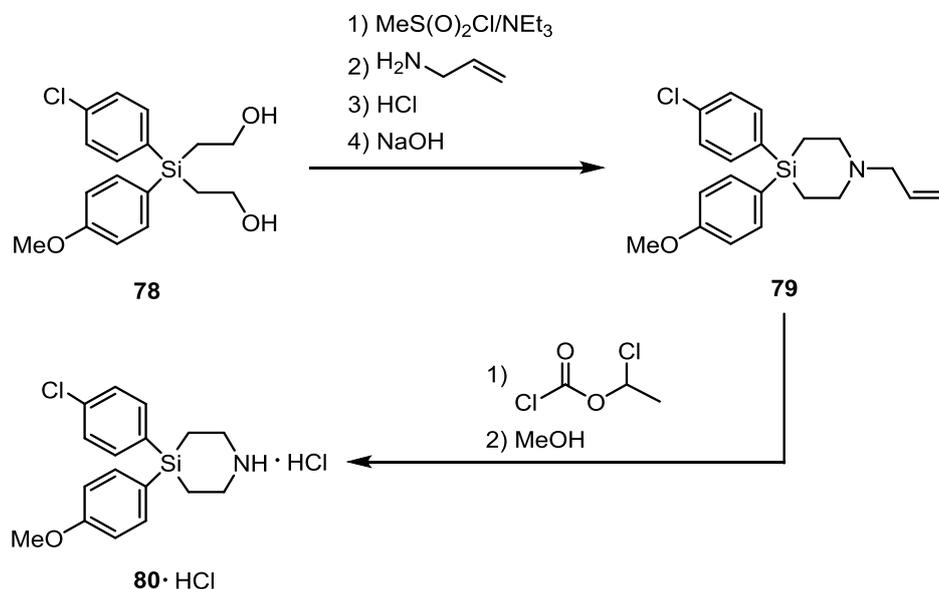
Die Umsetzung von **75** mit einem Mol-Äquivalent (4-Chlorphenyl)magnesiumbromid in Diethylether lieferte (4-Chlorphenyl)diethoxyvinylsilan (**76**) in einer Ausbeute von 82%. Sequentielle Umsetzung von **75** mit je einem Mol-Äquivalent (4-Methoxyphenyl)magnesiumbromid und Vinylmagnesiumchlorid in Diethylether ergab (4-Chlorphenyl)(4-methoxyphenyl)divinylsilan (**77**) in 86%iger Ausbeute. Durch Hydroborierung von **77** mit zwei Mol-Äquivalenten 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)^[36] in Tetrahydrofuran und anschließende Umsetzung mit einer 3 M wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und einer 30%igen (w/w) wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid wurde (4-Chlorphenyl)bis(2-hydroxyethyl)(4-methoxyphenyl)silan (**78**) in einer Ausbeute von 91% erhalten (*Schema 3.1*).



Schema 3.1

Verbindung **78** wurde dann gemäß *Schema 3.2* mit zwei Mol-Äquivalenten Methansulfonylchlorid in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Der Rückstand^[37] wurde anschließend ohne weitere Reinigung in Anlehnung an Lit. [38] mit einem Überschuss Allylamin in Acetonitril zu 1-Allyl-4-(4-chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-silapiperidin (**79**) umgesetzt. Anschließende Reinigung durch sequentielles Versetzen von **79** mit etherischer Chlorwasserstoff-Lösung und einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid ergab schließlich analysenreines **79** in einer Ausbeute von 40%.

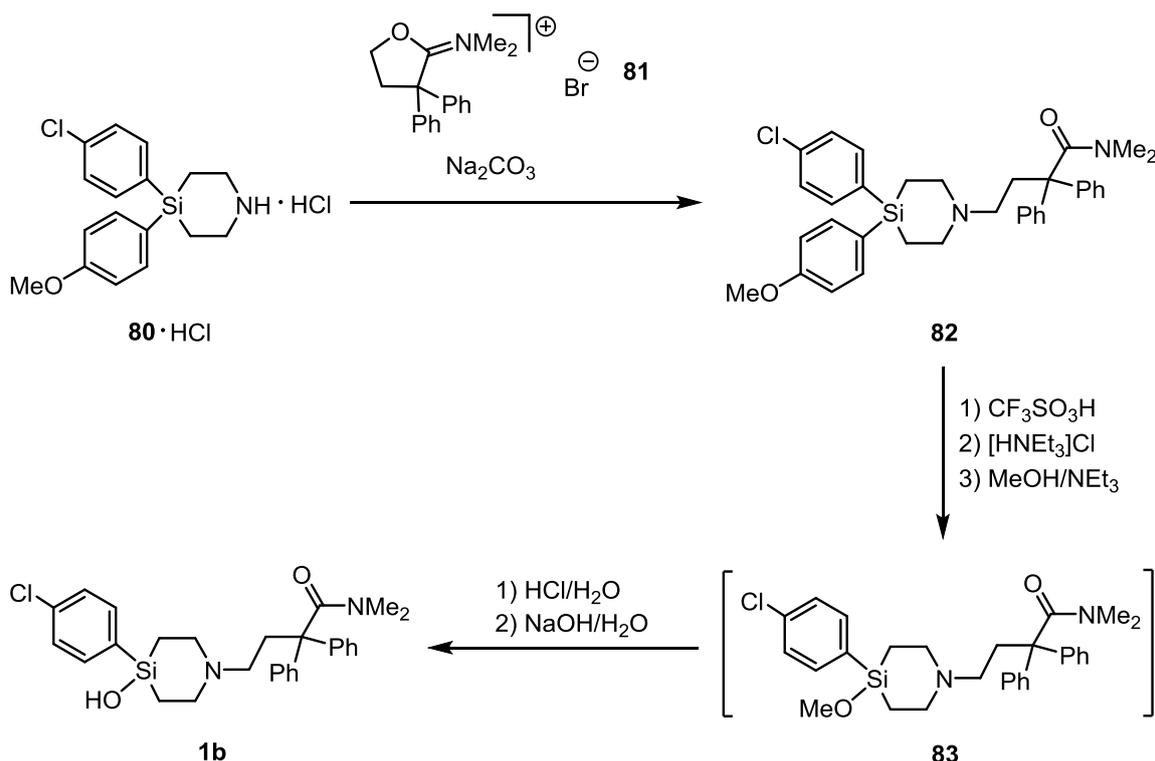
Die *N*-Dealkylierung von Allylaminen (analog zu *N*-Dealkylierungen von Benzylaminen) wie Verbindung **79** ist prinzipiell mit mehreren Methoden möglich, von denen die Katalysatorunterstützte Hydrogenolyse^[39–41] und die *N*-Dealkylierung durch Chlorameisensäureester mit anschließender Hydrolyse der intermediär gebildeten Carbamate^[42–46] die wichtigsten Verfahren darstellen. Im weiteren Verlauf der angestrebten Synthese von **1b** wurde Verbindung **79** in Anlehnung an Lit. [45] durch Reaktion mit Chlorameisensäure-1-chlorethylester in Dichlormethan und anschließende Reaktion des entstandenen Carbamates mit Methanol zu 4-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (**80**·HCl) mit einer Ausbeute von 63% umgesetzt (*Schema 3.2*).



Schema 3.2

Die Einführung der Seitenkette von Sila-loperamid (**1b**) sollte gemäß *Schema 3.3* über den literaturbekannten Baustein Dimethyl(tetrahydro-3,3-diphenyl-2-furyliden)ammoniumbromid^[47] (**81**) erfolgen, der auch bei der Synthese von Loperamid (**1a**) Verwendung findet.^[16] Durch Umsetzung von **80**·HCl mit einem Mol-Äquivalent **81** in Gegenwart von Natriumcarbonat in Acetonitril konnte 4-(4-Chlorphenyl)-1-(4-dimethylamino-4-oxo-3,3-diphenylbutyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-silapiperidin (**82**) in 63%iger Ausbeute erhalten werden.

Der letzte Schritt auf dem Weg zur Zielverbindung **1b** sollte die Abspaltung der 4-Methoxyphenyl-Schutzgruppe und die anschließende Hydrolyse des entstehenden Intermediats sein. Diese Methode der Protodesilylierung wurde bereits erfolgreich bei der Synthese von Sila-haloperidol (**IVb**)^[7] sowie – mit Einschränkung – bei dem bereits in Kapitel 2.1 erwähnten früheren Versuch zur Synthese von **1b**^[17] angewandt. Der Vorteil bei der hier beschriebenen Synthese bestand allerdings im Vorhandensein der leichter abspaltbaren 4-Methoxyphenyl-Gruppe von **82** verglichen mit den jeweils in Lit. [7] und Lit. [17] verwendeten 4-Chlorphenyl-Substituenten. Die Abspaltung der 4-Methoxyphenyl-Schutzgruppe erfolgte gemäß *Schema 3.3* durch Umsetzung von **82** mit zwei Mol-Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure in Dichlormethan. Anschließende Umsetzung mit Triethylammoniumchlorid und Umsetzung des intermediär entstehenden Chlorsilans mit Methanol und Triethylamin in Tetrahydrofuran lieferte 4-(4-Chlorphenyl)-1-(4-dimethylamino-4-oxo-3,3-diphenylbutyl)-4-methoxy-4-silapiperidin (**83**) als Rohprodukt, welches nicht weiter gereinigt wurde. Verbindung **83** wurde in Acetonitril aufgenommen und nacheinander mit etherischer Chlorwasserstoff-Lösung und Wasser versetzt. Das Rohprodukt wurde dann in Dichlormethan gelöst und nacheinander mit Wasser und wässriger Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Nach Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes durch präparative HPLC an Kieselgel konnte schlussendlich 4-(4-Chlorphenyl)-1-(4-dimethylamino-4-oxo-3,3-diphenylbutyl)-4-hydroxy-4-silapiperidin (Sila-loperamid, **1b**) in einer Ausbeute von 31% erhalten werden.



Schema 3.3

Die Verbindungen **1b**, **76–79**, **80**·HCl und **82** wurden als farblose Feststoffe (**1b**, **78**, **80**·HCl und **82**) bzw. farblose Flüssigkeiten (**76**, **77** und **79**) erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H: **76–78**; C, H, N: **79** und **80**·HCl) bzw. ESI-HRMS-Analytik (**1b** und **82**) und NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) charakterisiert.

3.2 Vergleichende physikalisch-chemische und biologische Charakterisierung von Loperamid (**1a**) und Sila-loperamid (**1b**)

Die physikalisch-chemischen und biologischen Untersuchungen der C/Si-Analoga **1a** und **1b** und deren Interpretationen wurden unter der Leitung von Herrn Dr. Eric Wellner und Herrn Dr. Ulrik Jurva (AstraZeneca, R&D Mölndal, Schweden) durchgeführt. An dieser Stelle sollen nur ausgewählte physikalisch-chemische, pharmakodynamische und pharmakokinetische Eigenschaften von Loperamid (**1a**) und Sila-loperamid (**1b**) sowie Metabolismus-Untersuchungen von **1b** Erwähnung finden. Ein vollständiger und ausführlicher *in vitro*- und *in vivo*-Vergleich zwischen **1a** und **1b** findet sich in Lit. [2h].

3.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von **1a** und **1b**

Loperamid (**1a**) und Sila-loperamid (**1b**) wurden hinsichtlich ihres Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log D$), ihrer Dissoziationskonstante (pK_a) sowie ihrer Löslichkeit in einem HBSS-Puffersystem (pH 7.4) untersucht. Wie aus Tabelle 3.1 entnommen werden kann, liegen die jeweiligen Daten für beide Verbindungen im selben Bereich, was darauf schließen lässt, dass der C/Si-Austausch keinen großen Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften hat. Sowohl **1a** als auch **1b** liegen bei pH 7.4 zu ~97% protoniert vor, was aus deren pK_a -Werten abgeleitet werden kann.

Tabelle 3.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von **1a** und **1b**.

Verbindung	$\log D^{[a]}$	$pK_a^{[b]}$	Löslichkeit [μM] ^[c]
1a	3.53 ± 0.03	9.12 ± 0.11	19 ± 3
1b	3.73 ± 0.07	8.93 ± 0.26	30 ± 9

[a] Bestimmt bei pH = 7.4; Mittelwert \pm SEM ($n = 3$).

[b] Mittelwert \pm SEM (**1a**, $n = 3$; **1b**, $n = 4$).

[c] Bestimmt in HBSS-Pufferlösung (pH = 7.4); Mittelwert \pm SD (**1a**, $n = 3$; **1b**, $n = 5$).

3.2.2 Pharmakodynamische und pharmakokinetische Eigenschaften von **1a** und **1b**

in vitro-Pharmakologie

Loperamid (**1a**) und Sila-loperamid (**1b**) wurden hinsichtlich ihrer Bindungsaffinitäten und funktioneller Effekte sowohl am humanen μ 1-Opiatrezeptor als auch am κ 1-Opiatrezeptor der Ratte untersucht. Die Bindungsaffinitäten und agonistischen Wirksamkeiten von **1a** und **1b** sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.2. Bindungsaffinitäten (pK_i) und agonistische Wirksamkeiten (pEC_{50}) von **1a** und **1b** am humanen μ 1-Opiatrezeptor (μ 1OPR) und am κ 1-Opiatrezeptor der Ratte (κ 1OPR).

Verbindung	μ 1OPR ^[a,b]		κ 1OPR ^[a,c]	
	pK_i	pEC_{50}	pK_i	pEC_{50}
1a	9.91 ± 0.17 (0.12 nM)	10.19 ± 0.15 (0.06 nM)	7.19 ± 0.09 (65 nM)	7.46 ± 0.26 (35 nM)
1b	9.27 ± 0.09 (0.53 nM)	8.96 ± 0.32 (1.1 nM)	6.44 ± 0.06 (364 nM)	6.29 ± 0.23 (517 nM)

[a] Die molaren Konzentrationen sind in Klammern angegeben.

[b] Mittelwert \pm SD ($n = 3$). [c] Mittelwert \pm SD ($n = 4$).

In der Literatur wird der K_i -Wert (Inhibitionskonstante) für **1a** am humanen μ 1-Opiatrezeptor mit 3.3 nM beziffert.^[48] In unserer Bindungsstudie am humanen μ 1-Opiatrezeptor stellte sich **1a** als wesentlich potenter heraus ($K_i = 0.12$ nM). Verglichen mit **1a** ist Sila-loperamid (**1b**) mit einem K_i -Wert von 0.53 nM ungefähr vierfach weniger wirksam, allerdings immer noch sehr potent. Die mittlere effektive Konzentration (EC_{50} -Wert) von **1b** liegt im nanomolaren Bereich ($EC_{50} = 1.1$ nM), wohingegen die Muttersubstanz **1a** einen Wert im niedrigen pikomolaren Bereich zeigt ($EC_{50} = 60$ pM). Somit konnte für beide Verbindungen eine sehr hohe Wirksamkeit am humanen μ 1-Opiatrezeptor nachgewiesen werden. pK_i - und pEC_{50} -Werte von **1a** und **1b** am κ 1-Opiatrezeptor der Ratte zeigen denselben Trend wie bei den humanen μ 1-Opiatrezeptoren.

Intrinsische Clearance und Halbwertszeit

Um die Geschwindigkeit des Abbaus der C/Si-Analoga **1a** und **1b** zu ermitteln, wurden *in vitro* die intrinsische Clearance (CL_{int}) und die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) in Hepatozyten von Mensch und Ratte sowie in humanen Lebermikrosomen bestimmt (Tabelle 3.3). Die C/Si-Analoga **1a** und **1b** zeigen in Lebermikrosomen eine ähnliche Stabilität. Die intrinsische Clearance von **1a** ist dagegen in Hepatozyten von Mensch und Ratte im Vergleich zu **1b** leicht erhöht und dementsprechend die Halbwertszeit leicht verkürzt. Erwähnenswert ist zudem, dass die intrinsische Clearance verglichen mit den Werten in humanen Hepatozyten sowohl von **1a** als auch **1b** in Hepatozyten der Ratte deutlich erhöht ist. Hieraus folgt somit eine substantielle Verkürzung der jeweiligen Halbwertszeiten.

Tabelle 3.3. Intrinsische Clearance (CL_{int}) und Halbwertszeit ($t_{1/2}$) von **1a** und **1b** in Hepatozyten von Mensch und Ratte und in humanen Lebermikrosomen.

Verb.	humane Hepatozyten		Hepatozyten der Ratte		humane Lebermikrosomen	
	CL_{int} [$\mu\text{l min}^{-1} \text{mg}^{-1}$]	$t_{1/2}$ [min]	CL_{int} [$\mu\text{l min}^{-1} \text{mg}^{-1}$]	$t_{1/2}$ [min]	CL_{int} [$\mu\text{l min}^{-1} \text{mg}^{-1}$]	$t_{1/2}$ [min]
1a	$13.1 \pm 1.1^{[a]}$	$54.3 \pm 4.7^{[a]}$	$91.6 \pm 5.7^{[c]}$	$7.6 \pm 0.5^{[c]}$	$44.3 \pm 9.5^{[c]}$	$15.6 \pm 3.2^{[c]}$
1b	$8.6 \pm 0.5^{[b]}$	$82.2 \pm 5.3^{[b]}$	$58.5 \pm 4.5^{[c]}$	$12.0 \pm 0.9^{[c]}$	$46.9 \pm 0.5^{[c]}$	$14.8 \pm 0.2^{[c]}$

[a] Mittelwert \pm SD ($n = 4$). [b] Mittelwert \pm SD ($n = 6$). [c] Mittelwert \pm SD ($n = 3$).

CYP-Hemmung

Loperamid (**1a**) und Sila-loperamid (**1b**) sind jeweils schwache bis mittelstarke Hemmer verschiedener Cytochrom-P450 (CYP)-Isoformen. Diesbezügliche Resultate unserer Studien zur Hemmung von sechs CYP-Hauptisoformen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Tabelle 3.4. Cytochrom-P450-Hemmung (IC_{50}) durch **1a** und **1b**.

Verbindung	IC_{50} [μM] ^[a]					
	CYP3A4	CYP2C9	CYP1A2	CYP2C19	CYP2D6	CYP2C8
1a	1.7 ± 0.5	11 ± 0.5	> 20	11 ± 0.2	0.9 ± 0.1	> 20
1b	1.0 ± 0.1	9.6 ± 1.1	> 20	4.8 ± 0.7	0.8 ± 0.1	> 20

[a] Mittelwert \pm SD ($n = 3$).

Die beiden Isoformen CYP2D6 und CYP3A4 zeigen die stärkste Hemmung durch sowohl **1a** als auch **1b**. Bei allen anderen CYP-Isoformen konnte nur eine sehr schwache bzw. gar keine

zeitabhängige Hemmung durch die C/Si-Analoga **1a** und **1b** beobachtet werden. Die beobachteten IC_{50} -Werte (halbmaximale Inhibitionskonzentration) lassen darauf schließen, dass weder **1a** noch **1b** in der Lage sind, eine signifikante Hemmung der untersuchten CYP-Isoformen herbeizuführen.

***in vivo*-Pharmakokinetik**

Pharmakokinetische *in vivo*-Daten von Loperamid (**1a**) in männlichen Sprague-Dawley-Ratten wurden im Jahre 2012 publiziert.^[49] Sowohl diese Daten als auch die Resultate unserer eigenen *in vivo*-Studien von Loperamid (**1a**) und Sila-loperamid (**1b**) in männlichen Han Wistar-Ratten sind in Tabelle 3.5 aufgelistet. Unterschiede zwischen den bereits publizierten und den hier erhaltenen Daten können zum einen durch leicht unterschiedliche Dosierungen, vor allem aber auch durch die Verwendung verschiedener Ratten-Arten begründet werden.

Tabelle 3.5. *in vivo*-PK-Daten von **1a** in Sprague-Dawley-Ratten und von **1a** und **1b** in Han Wistar-Ratten.

Parameter	1a ^[a]	1a ^[b]	1b ^[b]
intravenöse Gabe			
CL [$ml\ min^{-1}\ kg^{-1}$]	128 ^[c]	30 ^[d]	27 ^[d]
CL_u [$ml\ min^{-1}\ kg^{-1}$]	2667 ^[c]	517 ^[d]	1800 ^[d]
V_{SS} [$l\ kg^{-1}$]	9 ^[c]	4 ^[d]	4 ^[d]
$t_{1/2}$ [h]	1 ^[c]	2 ^[d]	3 ^[d]
Fu_{Ratte} [%]	4.8	5.8	1.5
Fu_{human} [%]	8.1	8.1	2.8
orale Gabe			
F [%]	43 ^[c]	4 ^[d]	8 ^[d]
$t_{1/2}$ [h]	13 ^[c]	11.5 ^[d]	15 ^[d]
C_{max} [μM]	0.19 ^[c]	0.02 ^[d]	0.04 ^[d]
$C_{u,max}$ [nM]	9 ^[c]	1.2 ^[d]	0.6 ^[d]
AUC [$\mu mol\ h^{-1}$]	1.69 ^[c]	0.39 ^[d]	0.72 ^[d]
AUC_u [$\mu mol\ h^{-1}$]	0.08	0.02	0.01

[a] Sprague-Dawley-Ratten; Resultate aus Lit.[49] entnommen.

[b] Han Wistar-Ratten; Mittelwert ($n = 3$).

[c] Dosis: $5.5\ \mu mol\ kg^{-1}$ (i.v.) bzw. $21\ \mu mol\ kg^{-1}$ (oral).

[d] Dosis: $5.1\ \mu mol\ kg^{-1}$ (i.v.) bzw. $10.1\ \mu mol\ kg^{-1}$ (oral).

An dieser Stelle soll nur auf ausgewählte Ergebnisse der *in vivo*-Pharmakokinetik von **1a** und **1b** eingegangen werden. Eine ausführliche Interpretation dieser pharmakokinetischen Daten findet sich wie bereits erwähnt in Lit. [2h] wieder.

Die grundlegenden pharmakokinetischen Parameter wie Clearance (CL), Verteilungsvolumen (V_{ss}), Halbwertszeit ($t_{1/2}$) und orale Bioverfügbarkeit (F) liegen bei **1a** und **1b** in einem ähnlichen Bereich. Die niedrigere ungebundene Fraktion im Plasma von Sila-loperamid (**1b**) schützt **1b** vor dem Abbau, wohingegen der CL_u -Wert von **1b** deutlich höher als der von **1a** liegt. Dies führt letztendlich zu einer niedrigeren maximalen ungebundenen Konzentration ($C_{u,max}$) von **1b** im Vergleich zu **1a**. Erwähnenswert an dieser Stelle ist zudem, dass in separaten Studien in Caco-2- bzw. MDCK-MDR1-Zellen eine Erhöhung des Efflux-Anteils und eine gleichzeitig gesenkte Permeabilität von **1b** beobachtet wurde (für Details siehe Lit. [2h]). Diese Tatsache kombiniert mit der hier bestimmten niedrigeren ungebundenen Konzentration von Sila-loperamid (**1b**) im Plasma könnte zu einer geringeren Aufnahme von **1b** in das zentrale Nervensystem führen.

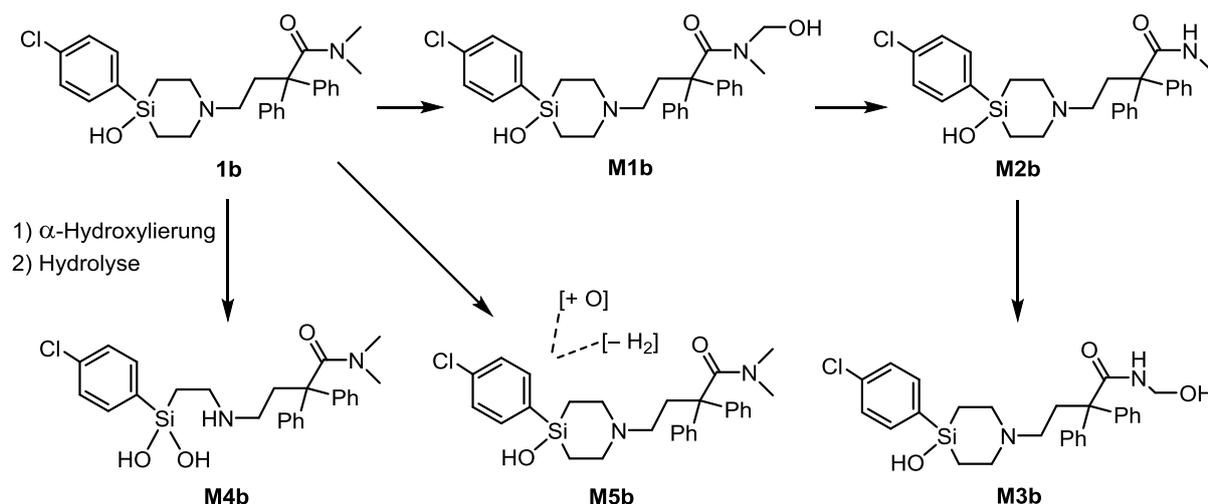
3.2.3 Metabolismus-Studien von **1b**

Identifizierung der *in vitro*-Metabolite

In diesem Abschnitt sollen die Hauptmetabolite von Sila-loperamid (**1b**) vorgestellt werden. Ein ausführlicher Vergleich zwischen den erhaltenen Metabolismus-Daten der C/Si-Analoga **1a** und **1b** *in vitro* und *in vivo* findet sich in Lit. [2h] wieder. Weitere Daten bezüglich der Bestimmung der *in vitro*-Metabolite von Loperamid (**1a**) in humanen Lebermikrosomen lassen sich zudem Lit. [50] entnehmen. Die Ergebnisse der *in vitro*-Metabolismus-Studien von **1b** in humanen Hepatozyten sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst und in *Schema 3.4* dargestellt.

Tabelle 3.6. Metabolite von **1b** nach 40-minütiger Inkubation mit humanen Hepatozyten.

Metabolit	Retentionszeit [min]	m/z -Werte der protonierten Mutterspezies	m/z -Werte der MS-MS-Ionen	Geschätzter Anteil [%]
1b	3.42	493.2076	493.2069, 266.1555, 238.1233, 210.1284	78
M1b	3.03	509.2021	509.2010, 479.1899, 282.1499, 252.1390	12
M2b	3.19	479.1907	479.1925, 252.1388, 196.1126	3
M3b	2.86	495.1862	495.1855, 465.1765, 420.1179, 268.1347	0.3
M4b	3.11	483.1855	483.1845, 420.1191, 266.1543, 238.1238	5
M5b	3.25	507.1861	507.1884, 466.1593, 420.1189, 252.1394	1



Schema 3.4

Bei dem *in vitro*-Abbau von Sila-loperamid (**1b**) in humanen Hepatozyten wurden die drei Hauptmetabolite **M1b** (12% Anteil), **M2b** (3% Anteil) und **M4b** (5% Anteil) gefunden, wobei das Silandiol **M4b** einen stark polaren Metaboliten darstellt, welcher zunächst durch α -Hydroxylierung und anschließende Hydrolyse gebildet wird. Zudem konnten zwei weitere Metaboliten **M3b** und **M5b** detektiert werden, die mit einem geringen Anteil an dem Abbau von **1b** beteiligt sind (**M3b**, 0,3% Anteil; **M5b**, 1% Anteil). Interessanterweise konnte keine Ausbildung von Konjugaten in den Hepatozyten beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass der in Kapitel 3.2.2 erwähnte CYP3A4-Metabolismus die vorherrschende Route der Biotransformation von **1b** ist.

Identifizierung der *in vivo*-Metabolite im Plasma männlicher Han Wistar-Ratten

Plasma-Proben aus den Experimenten zur *in vivo*-Pharmakokinetik (siehe Kapitel 3.2.2) wurden basierend auf den Ergebnissen der zuvor genannten *in vitro*-Studie hinsichtlich ihrer Metabolite untersucht, um so ein vergleichbares metabolisches *in vivo*-Profil zu erstellen. Der zeitabhängige Abbau der identifizierten *in vivo*-Metabolite von Sila-loperamid (**1b**) im Plasma der Ratte nach intravenöser Verabreichung (Dosis: $5.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$) ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

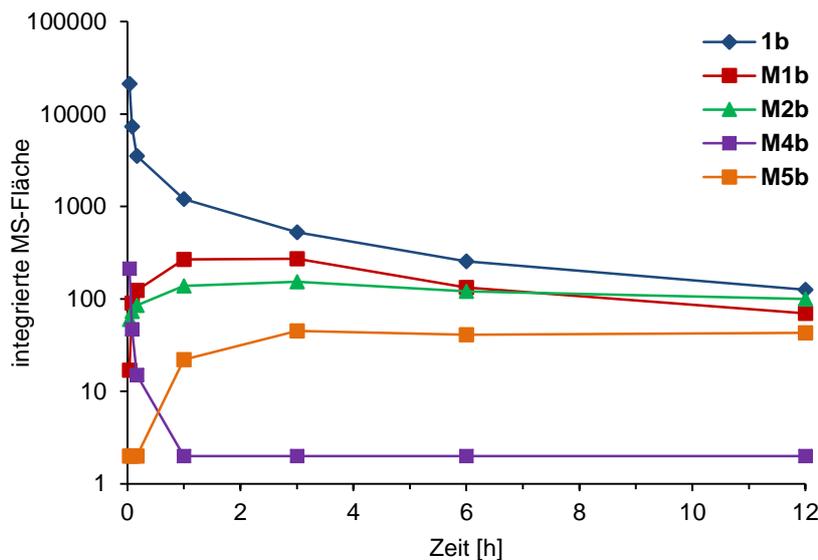


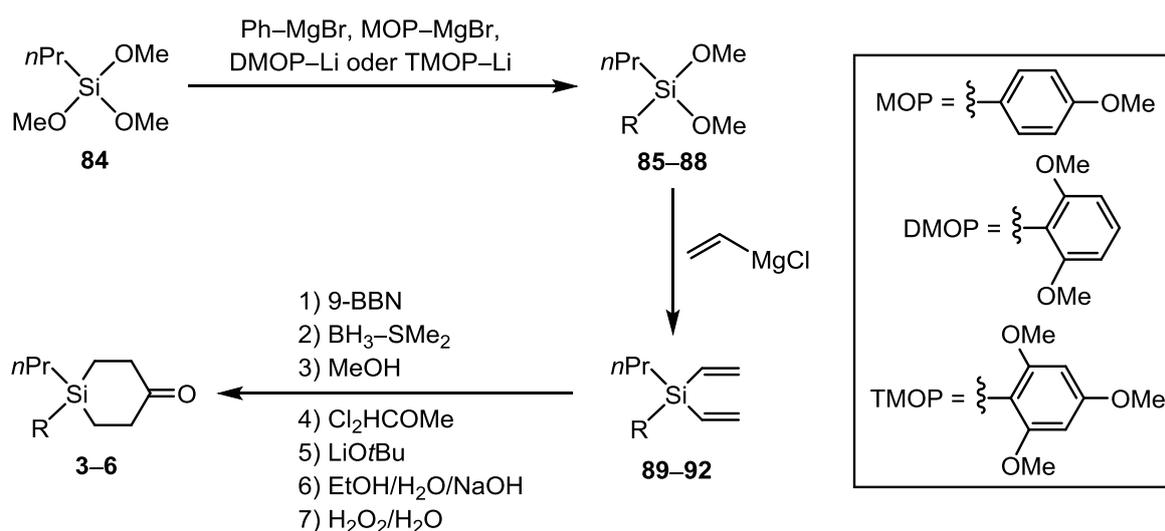
Abb. 3.1: Pharmakokinetische Profile von Sila-loperamid (**1b**) und dessen Metabolite, identifiziert im Plasma männlicher Han Wistar-Ratten nach intravenöser Verabreichung (Dosis: $5.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

In Analogie zu den *in vitro*-Ergebnissen wurden auch hier die Verbindungen **M1b** und **M2b** als Hauptmetabolite von Sila-loperamid (**1b**) identifiziert, die sich zudem als sehr stabil im metabolistischen Kreislauf zeigten (siehe Abb. 3.1). Der *in vitro*-Metabolit **M3b** konnte in den *in vivo*-Experimenten nicht detektiert werden, **M5b** konnte dagegen auch *in vivo* nachgewiesen werden. Der dritte Hauptmetabolit von **1b** aus der *in vitro*-Studie, das Silandiol **M4b**, wurde *in vivo* ebenfalls als ein Hauptmetabolit zeitlich kurz nach Verabreichung identifiziert. Im Gegensatz zu den relativ stabilen Metaboliten **M1b** und **M2b** zeigte **M4b** ein komplett anderes pharmakokinetisches Profil und wurde sehr schnell aus dem Metabolismus-Kreislauf entfernt, wofür es unterschiedliche Erklärungen geben könnte. Zum einen die schnelle Eliminierung von **M4b** in Urin und/oder Galle und zum anderen der Abbau zu sekundären Metaboliten, welche unter den verwendeten LC-MS-Bedingungen nicht detektiert werden konnten. Auch bei den *in vivo*-Experimenten konnte, wie in den Hepatozyten, keine Ausbildung von Konjugaten beobachtet werden.

4 Siliciumhaltige Synthese-Bausteine basierend auf Verbindungen des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs

4.1 Synthese neuer siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs

Die neuen 4-Silacyclohexan-1-one **3–6** wurden analog Lit. [10] gemäß *Schema 4.1* ausgehend von Trimethoxypropylsilan (**84**) dargestellt. Aufgrund der Übereinstimmung des Synthesewegs mit der in Lit. [10] gezeigten Syntheseroute soll hier auf eine genaue Beschreibung der Durchführung verzichtet werden. Die erhaltenen Ausbeuten der Dimethoxydiorganylsilane **85–88**, der Diorganyldivinylsilane **89–92** sowie der entsprechenden 4-Silacyclohexan-1-one **3–6** können aus *Schema 4.1* entnommen werden.



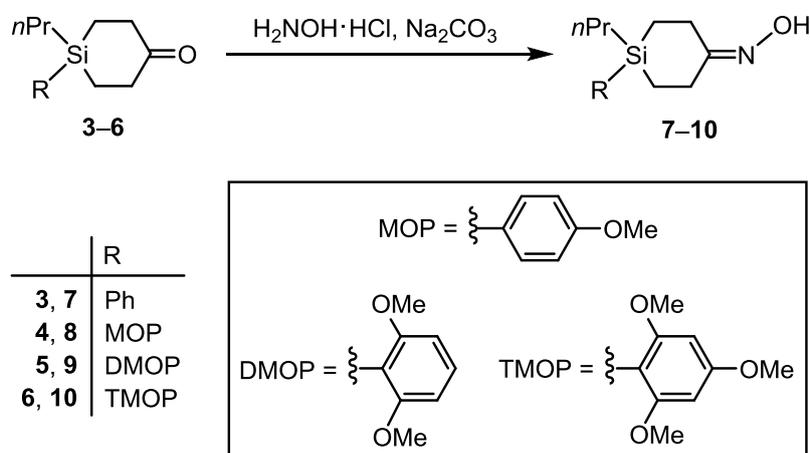
	R	Ausbeuten		
3, 85, 89	Ph	3: 70%	85: 80%	89: 94%
4, 86, 90	MOP	4: 71%	86: 67%	90: 81%
5, 87, 91	DMOP	5: 83%	87: 58%	91: 88%
6, 88, 92	TMOP	6: 61%	88: 72%	92: 80%

Schema 4.1

Die Verbindungen **3–6** und **85–92** wurden als farblose Feststoffe (**4–6**) bzw. farblose Flüssigkeiten (**3** und **85–92**) erhalten und mittels ESI-HRMS-Analytik und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert.

4.2 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on-oxim-Typs

Die in Kapitel 4.1 dargestellten 4-Silacyclohexan-1-one **3–6** konnten nun weiter derivatisiert werden. Hierzu wurden **3–6** gemäß *Schema 4.2* mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in einem Gemisch aus Wasser und Acetonitril zu den jeweiligen 4-Silacyclohexan-1-onoximen **7–10** umgesetzt (Ausbeuten: **7**, 70%; **8**, 73%; **9**, 67%; **10**, 34%). Die entwickelte Methode der Umsetzung von **3–6** mit Hydroxylaminhydrochlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat gewährleistet sehr milde Reaktionsbedingungen, wodurch selbst die Umsetzung der sehr säurelabilen TMOP-haltigen Verbindung **6** zu **10** gelang.



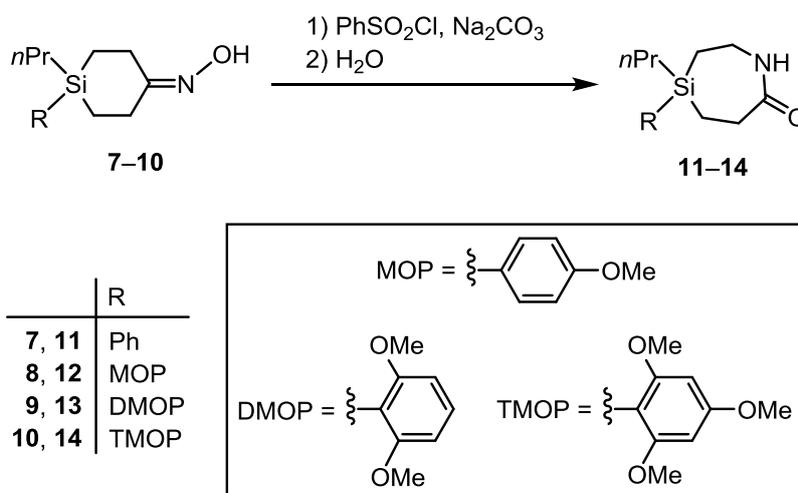
Schema 4.2

Die Verbindungen **7–10** wurden als farblose kristalline Feststoffe erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert.

4.3 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 1,4-Azasilepan-7-on-Typs

4.3.1 Synthese der Zielverbindungen

Die zuvor dargestellten Verbindungen **7–10** sollten nun in einer Beckmann-Umlagerung zu den entsprechenden 1,4-Azasilepan-7-onen **11–14** umgesetzt werden. Da eine Beckmann-Umlagerung in den meisten Fällen säurekatalysiert unter Verwendung von beispielsweise Schwefelsäure^[51–53] oder Ameisensäure^[18] durchgeführt wird, musste hier zunächst aufgrund der Säurelabilität der Si–MOP-, Si–DMOP- und Si–TMOP-Einheiten eine deutlich mildere Methode gefunden werden. Hierbei stellte sich die Verwendung von Benzolsulfonylchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat als mild und gleichzeitig sehr effektiv heraus. Dementsprechend lieferte die Umsetzung von **7–10** gemäß *Schema 4.3* mit Benzolsulfonylchlorid und Natriumcarbonat in einem Gemisch aus Wasser und Acetonitril die jeweiligen 1,4-Azasilepan-7-one **11–14** (Ausbeuten: **11**, 70%; **12**, 73%; **13**, 66%; **14**, 41%).



Schema 4.3

Die Verbindungen **11–14** wurden als farblose kristalline Feststoffe erhalten und mittels ESI-HRMS-Analytik und NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **12** und **13** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **12** und **13** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Erwähnenswert ist, dass der sterisch anspruchsvollere Substituent im Kristall von **12** (hier die Propyl-Gruppe) und im Kristall von **13** (hier die 2,6-Dimethoxyphenyl-Gruppe) wie zu erwarten die äquatoriale Position in dem sesselförmigen 7-Ring einnimmt. Dieser Befund steht im Einklang mit den Kristallstrukturen einer Reihe von 4-Silacyclohexan-1-onen^[10] und 4-Sila-piperidinen^[24,7] mit Sesselkonformation, in denen die sterisch anspruchsvolleren Substituenten ebenfalls die äquatoriale Position einnehmen. Die Molekülstrukturen von **12** und **13** im Kristall sind in Abbildung 4.1 (**12**) und Abbildung 4.2 (**13**) gezeigt.

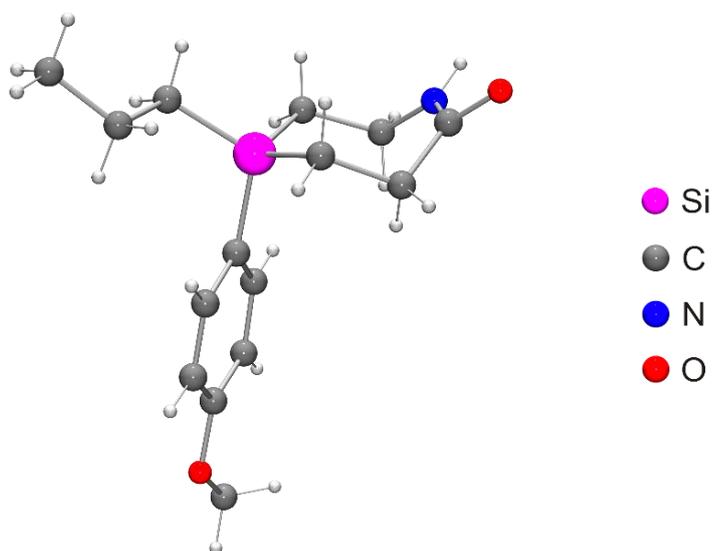


Abb. 4.1: Molekülstruktur von **12** im Kristall.

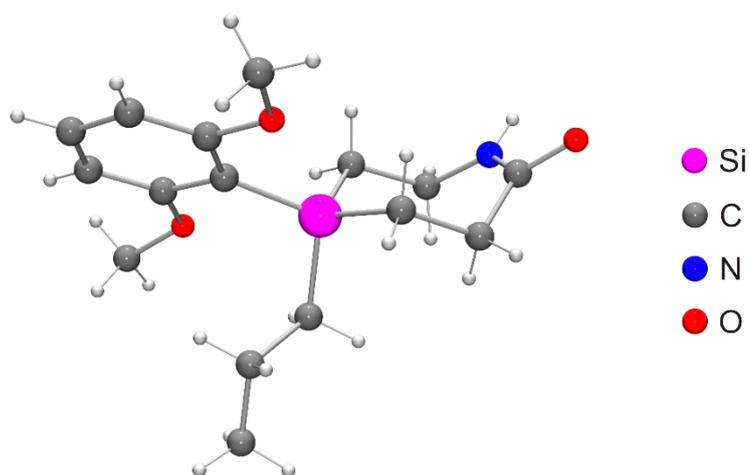
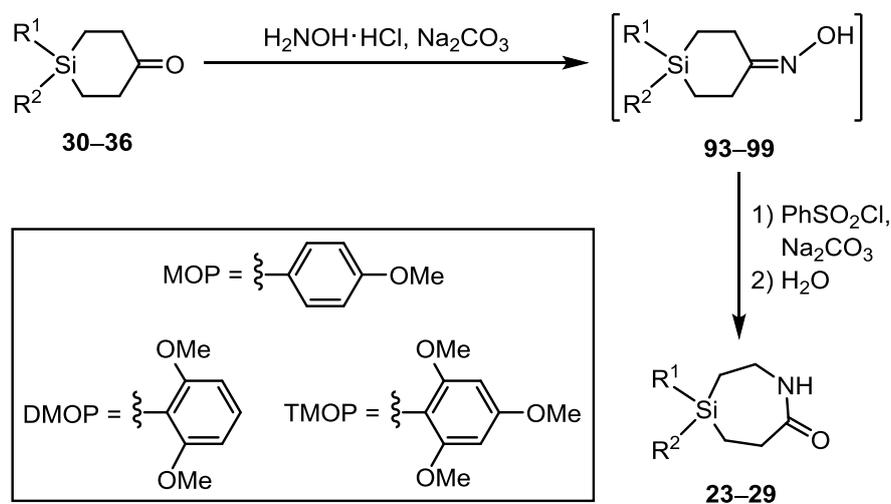


Abb. 4.2: Molekülstruktur von **13** im Kristall.

Basierend auf der vorgestellten Synthese der 1,4-Azasilepan-7-one **11–14** über die 4-Silacyclohexan-1-one **3–6** und 4-Silacyclohexan-1-onoxime **7–10** sollten nun, ausgehend von den bereits literaturbekannten Verbindungen **30–36**,^[10] in einer Eintopfsynthese die ebenfalls Phenyl-, MOP-, DMOP- bzw. TMOP-substituierten 1,4-Azasilepan-7-one **23–29** dargestellt werden. Durch Umsetzung von **30–36** gemäß *Schema 4.4* mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in einem Gemisch aus Wasser und Acetonitril wurden die 4-Silacyclohexan-1-onoxime **93–99** als Zwischenprodukte erhalten, welche ohne weitere Reinigung direkt mit Benzolsulfonylchlorid und Natriumcarbonat in einem Gemisch aus Wasser und Acetonitril zu den entsprechenden 1,4-Azasilepan-7-onen **23–29** umgesetzt wurden (Ausbeuten: **23**, 56%; **24**, 49%; **25**, 45%; **26**, 66%; **27**, 82%; **28**, 52%; **29**, 39%). Beim Vergleich der Ausbeuten der Eintopfsynthesen von **23–29** mit den Ausbeuten der zweistufigen Synthesen der strukturell sehr ähnlichen Verbindungen **11–14** mit Bezug auf die jeweiligen 4-Silacyclohexan-1-one konnte mit Ausnahme von Verbindung **27** (82% Ausbeute) keine gravierende Verbesserung der Gesamtausbeuten durch Anwendung einer Eintopfsynthese festgestellt werden.



	R ¹	R ²
23, 30, 93	Me	MOP
24, 31, 94	Me	DMOP
25, 32, 95	Me	TMOP
26, 33, 96	Ph	Ph
27, 34, 97	Ph	MOP
28, 35, 98	Ph	DMOP
29, 36, 99	Ph	TMOP

Schema 4.4

Die Verbindungen **23–29** wurden als farblose kristalline Feststoffe erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **23** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **23** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (*Molekül I* und *II*). Sowohl *Molekül I* als auch *Molekül II* weisen eine sesselförmige Anordnung des 7-Rings auf. Erwähnenswert ist, dass der sterisch anspruchsvollere Substituent in *Molekül I* und *II* im Kristall von **23** (hier die 4-Methoxyphenyl-Gruppe) analog zu **12** und **13** die äquatoriale Position einnimmt. Die Molekülstrukturen von **23** im Kristall sind in Abbildung 4.3 gezeigt.

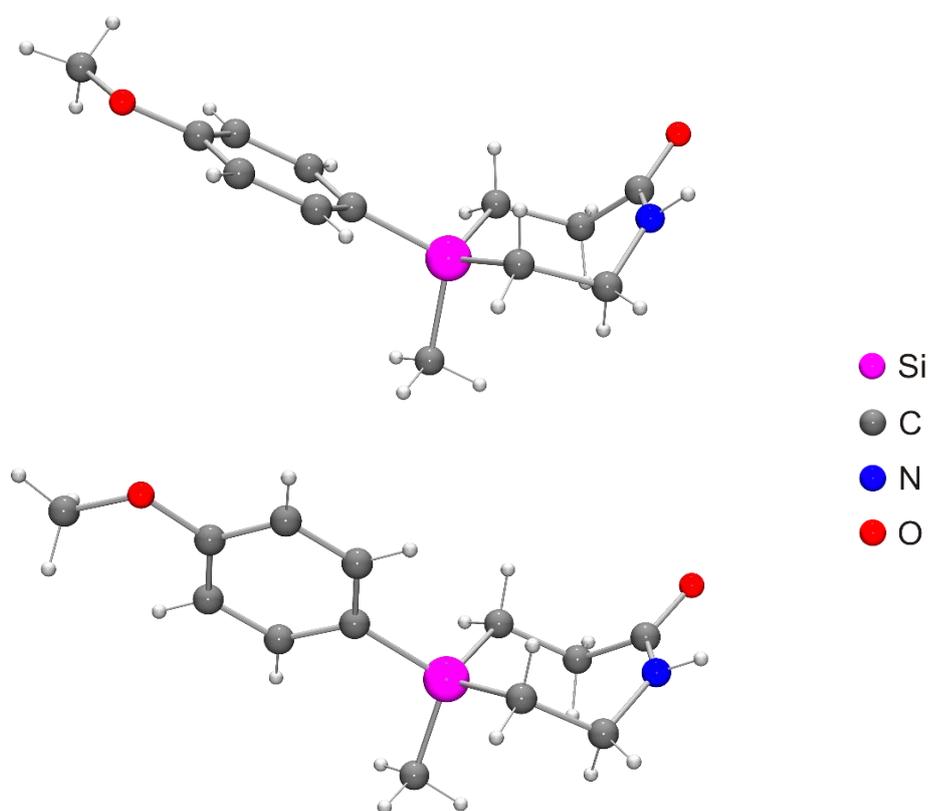


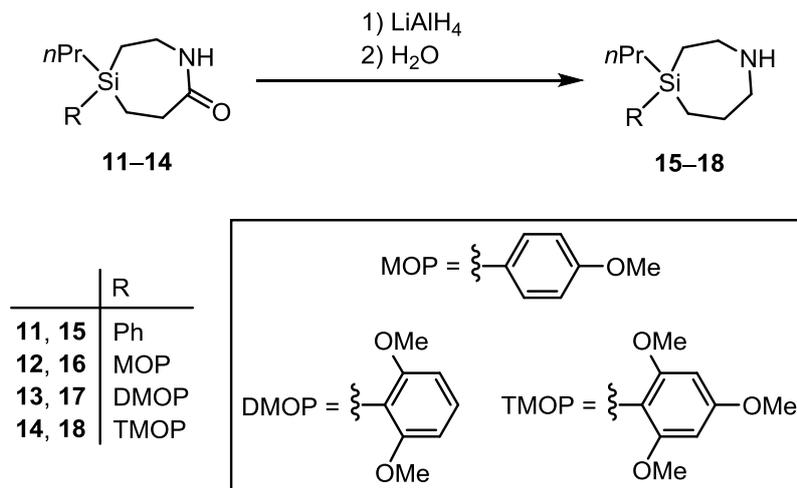
Abb. 4.3: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **23** im Kristall (*Molekül I*, oben; *Molekül II*, unten). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung von *Molekül I* und *Molekül II* im Kristall wieder.

Da aus einer früheren Studie unseres Arbeitskreises zur Abspaltung der MOP-, DMOP- und TMOP-Schutzgruppen unter milden sauren Reaktionsbedingungen zumindest bei Anwesenheit der MOP-Einheit sehr lange Reaktionszeiten zu erwarten waren,^[10] sollte nach einer schnelleren und gleichzeitig ebenso milden Methode gesucht werden. Die Verwendung von Chlorwasserstoff in Dichlormethan stellte sich hierbei verglichen mit den zuvor eingesetzten Chlorwasserstoff-Lösungen in Diethylether als deutlich effektivere Variante heraus. Durch Einleiten von gasförmigen Chlorwasserstoff in eine Lösung von **14** in Dichlormethan bei 20 °C konnte ein vollständiger Umsatz zum gewünschten Chlorsilan **37** unter Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe bereits nach 1 min Reaktionszeit erreicht werden (GC-Kontrolle). Die Abspaltung der DMOP-Schutzgruppe verlief ähnlich schnell und war im Falle von **13** in Dichlormethan bereits nach 5 min vollständig (GC-Kontrolle). Sogar die Abspaltung der MOP-Schutzgruppe stellte sich trotz ihrer deutlich größeren Säurestabilität verglichen mit der DMOP- und TMOP-Einheit als sehr effektiv und schnell heraus. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von **12** in Dichlormethan bei 20 °C wurde bereits nach 15 min eine vollständige Abspaltung der MOP-Schutzgruppe nachgewiesen.

Eine entscheidende Rolle bei der Spaltung der Si-MOP-, Si-DMOP- und Si-TMOP-Einheiten von **12–14** spielte die Wahl des verwendeten Lösungsmittels, was bereits in Lit. [10] ausführlich beschrieben wurde. Das hier verwendete Lösungsmittel Dichlormethan führte zu sehr kurzen Reaktionszeiten und sauberen Abspaltungen der jeweils verwendeten Schutzgruppe.

4.4 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 1,4-Azasilepan-Typs

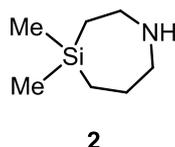
In Anlehnung an Lit. [18] sollten nun durch Reduktion der in Kapitel 4.3 dargestellten 1,4-Azasilepan-7-one **11–14** die jeweiligen 1,4-Azasilepane **15–18** dargestellt werden. Umsetzung von **11–14** gemäß *Schema 4.6* mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether lieferte nach wässriger Aufarbeitung die entsprechenden 1,4-Azasilepane **15–18**, wobei **15** nur als Hydrochlorid **15**·HCl analysenrein isoliert werden konnte (Ausbeuten: **15**·HCl, 61%; **16**, 80%; **17**, 78%; **18**, 55%).



Schema 4.6

Die Verbindungen **15**·HCl und **16–18** wurden als farbloser kristalliner Feststoff (**15**·HCl) bzw. farblose Flüssigkeiten (**16–18**) erhalten und mittels ESI-HRMS-Analytik und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert.

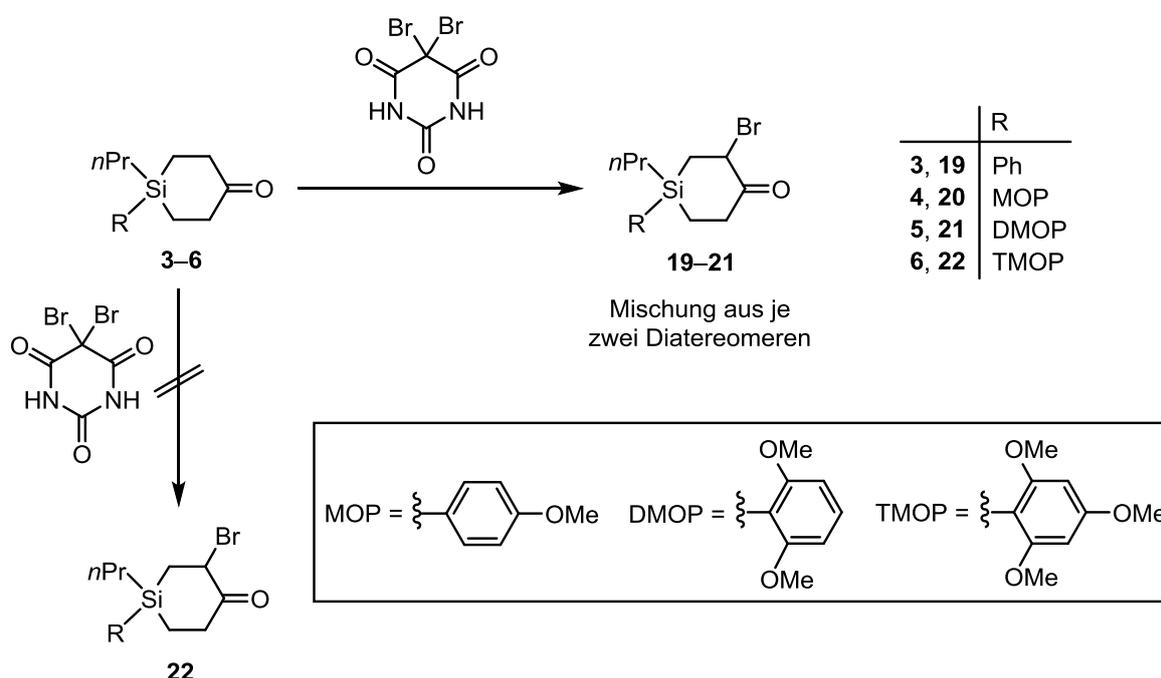
Somit konnten erstmalig der bereits in Kapitel 2.2 vorgestellten Verbindung **2**^[18] strukturell analoge 1,4-Azasilepane mit einer MOP-, DMOP- und TMOP-Einheit dargestellt werden. Für zukünftige Arbeiten bestünde der große Vorteil von **16–18** gegenüber **2** in den vielfältigen Variationsmöglichkeiten der organischen Reste am Silicium-Atom, welche durch geeignete Substitution der MOP-, DMOP- und TMOP-Gruppen realisiert werden könnten.



4.5 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 2-Brom-4-silacyclohexan-1-on-Typs

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die in Kapitel 4.1 dargestellten 4-Silacyclohexan-1-one **3–6** um eine weitere reaktive Kohlenstoff-Funktionalität zu erweitern und so siliciumorganische Synthese-Bausteine mit drei Funktionalitäten im Molekül aufzubauen. Dies sollte anhand einer Bromierung in α -Position der Carbonylgruppe geschehen. Die Synthese sollte aufgrund der Säurelabilität der MOP-, DMOP- und TMOP-Einheiten von **4–6** unter möglichst milden Reaktionsbedingungen ablaufen.

Durch Umsetzung von **3–5** in Anlehnung an Lit. [54] gemäß *Schema 4.7* mit 5,5-Dibrombarbitursäure in Diethylether konnten die entsprechenden 2-Brom-4-silacyclohexan-1-one **19–21** dargestellt werden (Ausbeuten: **19**, 46%; **20**, 41%; **21**, 53%). Diese Verbindungen wurden jeweils als eine Mischung von zwei Diastereomeren erhalten (Mol-Verhältnis: **19**, 1:1.7; **20**, 1:3.8; **21**, 1:1.1). Alle Versuche, das analoge TMOP-substituierte Derivat **22** ausgehend von **6** unter Anwendung derselben synthetischen Methode und denselben experimentellen Parametern darzustellen, schlugen aufgrund von Nebenreaktionen der reaktiven Si–TMOP-Einheit fehl (siehe *Schema 4.7*).



Schema 4.7

Die Verbindungen **19–21** wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie in Lösung (1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert.

Die Verbindungen **20** und **21** stellen die ersten siliciumorganischen Synthese-Bausteine ihrer Art dar, die sowohl eine Silicium-funktionelle Gruppe (Si–MOP bzw. Si–DMOP) als auch zwei Kohlenstoff-funktionelle Einheiten ($R_2C=O$ und R_3C-Br) aufweisen.

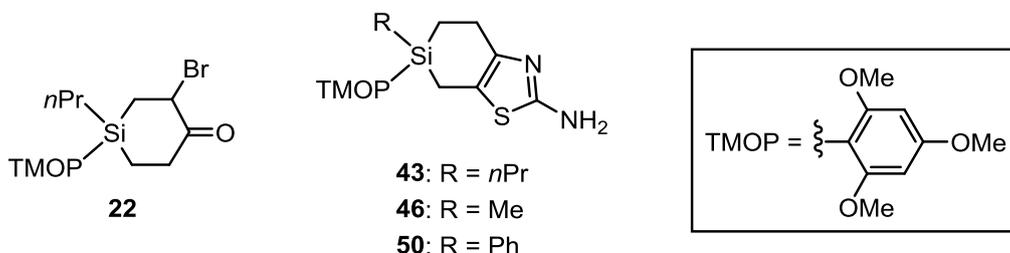
Die hier vorgestellte Methode zur Umsetzung der 4-Silacyclohexan-1-one **3–5** zu den entsprechenden 2-Brom-4-silacyclohexan-1-onen **19–21** stellt eine erste erfolgreiche Anwendung in der aktuellen Wirkstoffforschung dar. Dieses Verfahren diente, wie im folgenden Kapitel beschrieben, als Basis für die erstmalige Synthese siliciumorganischer GPR81- und GPR109A-Agonisten.

5 Siliciumorganische GPR81- und GPR109A-Agonisten

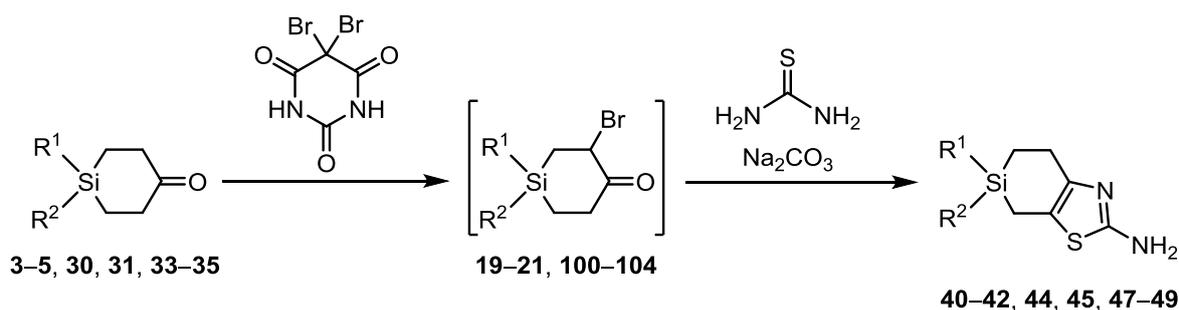
5.1 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazol-Typs

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen 4-Silacyclohexan-1-one **3–5** sowie die bereits literaturbekannten 4-Silacyclohexan-1-one **30, 31** und **33–35**^[10] sollten als Edukte für die Synthese potentieller siliciumorganischer GPR81- und GPR109A-Agonisten dienen.

Zunächst musste die Darstellung der für die Zielverbindungen benötigten siliciumorganischen Synthese-Bausteine des 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazol-Typs (**40–42, 44, 45** und **47–49**) realisiert werden (siehe *Schema 5.1*). Als Basis hierfür diente die in Kapitel 4.5 beschriebene Synthese der 2-Brom-4-silacyclohexan-1-one **19–21**. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass es – wie in Kapitel 4.5 bereits ausführlich erläutert – nicht möglich war, den entsprechenden 2-Brom-4-silacyclohexan-1-on-Baustein **22** mit einer Si-TMOP-Einheit zu synthetisieren. Aus diesem Grund konnte im Folgenden auch keine der gewünschten TMOP-haltigen Synthese-Bausteine **43, 46** und **50** generiert werden und dementsprechend auch keine Weiterreaktion erfolgen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird deshalb im weiteren Verlauf dieses Kapitels auf die Erwähnung TMOP-haltiger Verbindungen gänzlich verzichtet.



Die Darstellung der 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazol-Bausteine **40–42, 44, 45** und **47–49** wurde ausgehend von den jeweiligen 4-Silacyclohexan-1-onen in einer Eintopfsynthese realisiert (siehe *Schema 5.1*). Durch Umsetzung von **3–5, 30, 31** und **33–35** mit 5,5-Dibrombarbitursäure^[54] in Diethylether wurden die jeweiligen 2-Brom-4-silacyclohexan-1-one **19–21** und **100–104** als Zwischenprodukte erhalten, welche nicht weiter gereinigt wurden. Direkte Umsetzung dieser Verbindungen mit Thioharnstoff und Natriumcarbonat in Acetonitril lieferte die entsprechenden 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazole **40–42, 44, 45** und **47–49** (Ausbeuten: **40**, 52%; **41**, 54%; **42**, 52%; **44**, 67%; **45**, 58%; **47**, 53%; **48**, 43%; **49**, 45%).

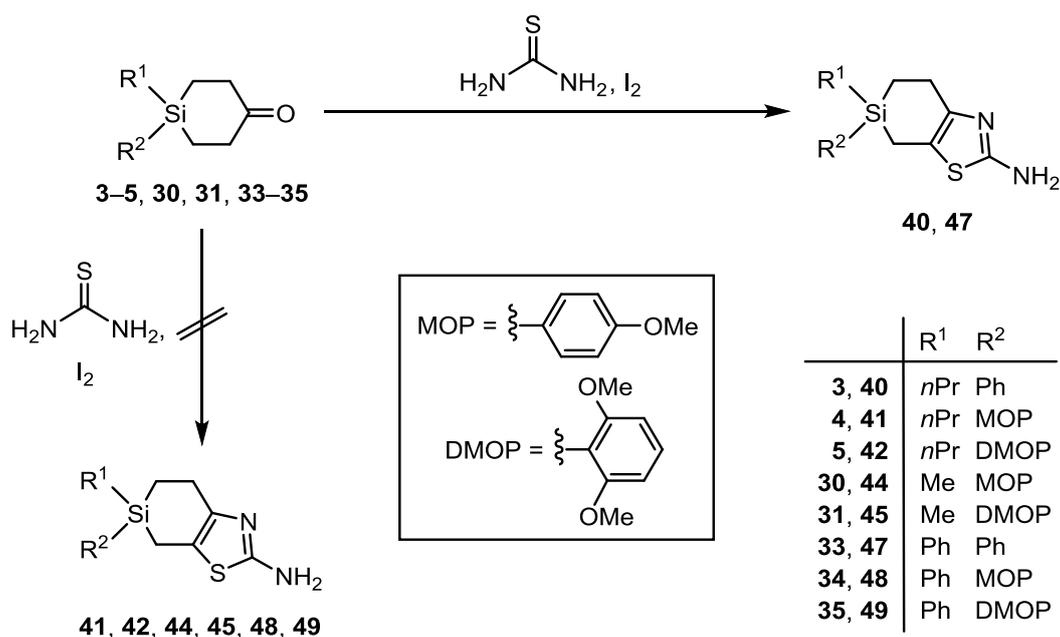


	R ¹	R ²
 MOP =	3, 19, 40	<i>n</i> Pr Ph
	4, 20, 41	<i>n</i> Pr MOP
 DMOP =	5, 21, 42	<i>n</i> Pr DMOP
	30, 44, 100	Me MOP
	31, 45, 101	Me DMOP
	33, 47, 102	Ph Ph
	34, 48, 103	Ph MOP
	35, 49, 104	Ph DMOP

Schema 5.1

Die Verbindungen **40–42**, **44**, **45** und **47–49** wurden als gelbe kristalline Feststoffe erhalten und mittels ESI-HRMS-Analytik und NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) charakterisiert.

Aufgrund der allenfalls befriedigenden Ausbeuten bei der zuvor beschriebenen Darstellung der 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazol-Bausteine sollte noch eine weitere Synthesemethode untersucht werden. Da die Methode unter Verwendung von 5,5-Dibrombarbitursäure als Halogenierungsreagenz in α -Position der Carbonylfunktion bereits die mildest mögliche Variante darstellt, musste nun auf eine härtere Methode zurückgegriffen werden. Dies könnte aufgrund der bereits erwähnten Reaktivität der jeweiligen Si–MOP- und Si–DMOP-Einheiten allerdings zu mehr Problemen führen. Tatsächlich konnte kein Erfolg bei der Umsetzung der MOP- bzw. DMOP-haltigen Verbindungen **4**, **5**, **30**, **31**, **34** und **35** in Anlehnung an Lit. [33] gemäß *Schema 5.2* mit Thioharnstoff und elementarem Iod in Ethanol zu den entsprechenden 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazolen **41**, **42**, **44**, **45**, **48** und **49** erzielt werden. Lediglich die analoge Umsetzung der Phenyl-substituierten Verbindungen **3** und **33** gemäß *Schema 5.2* mit Thioharnstoff und elementarem Iod in Ethanol lieferte die gewünschten Zielverbindungen **40** und **47** (Ausbeute: **40**, 76%; **47**, 64%).



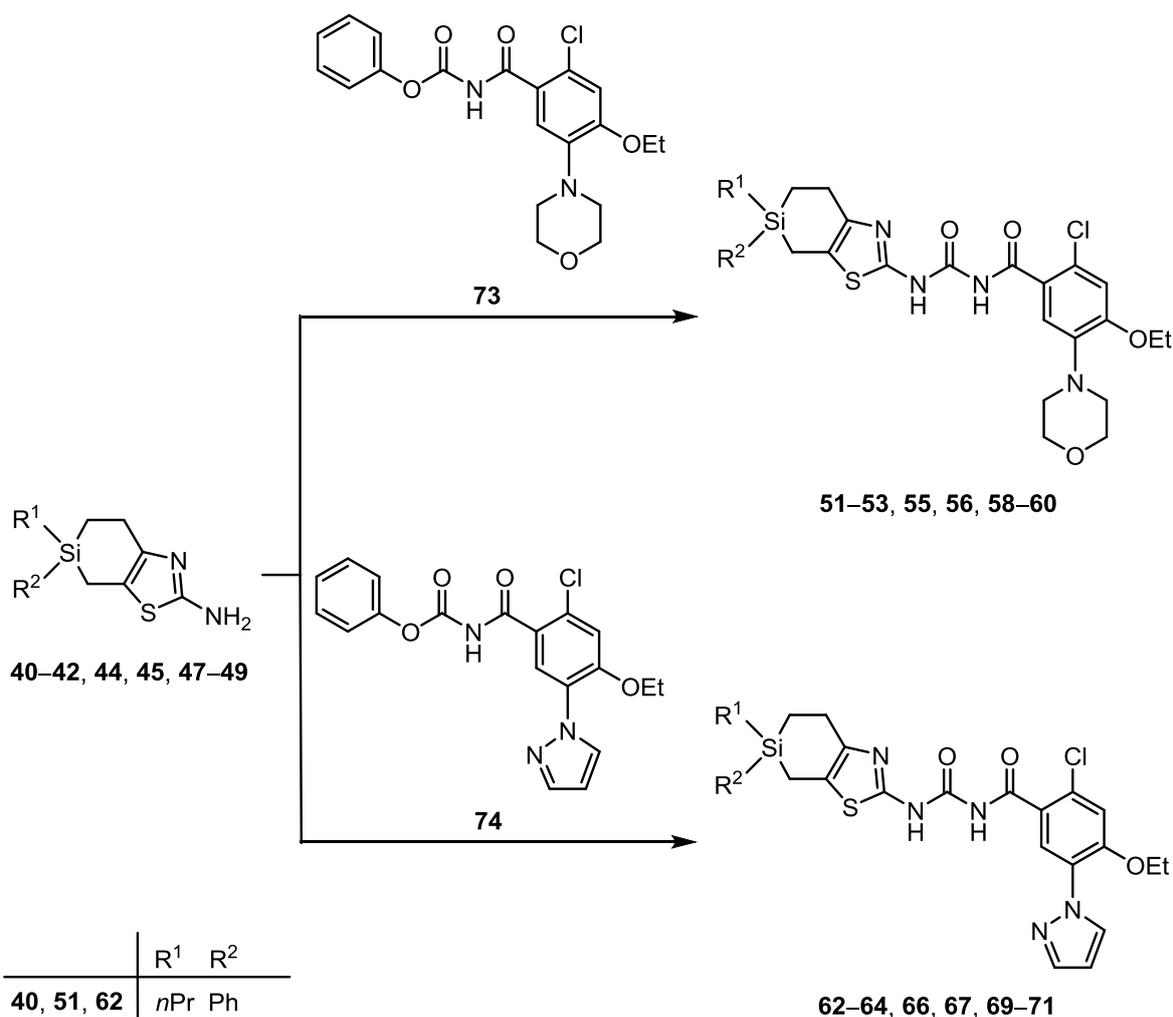
Schema 5.2

Die Verbindungen **40** und **47** wurden auch bei dieser Methode als gelbe kristalline Feststoffe erhalten und mittels ESI-HRMS-Analytik und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert.

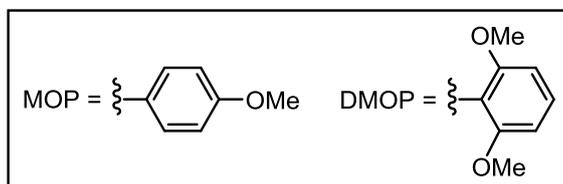
Positiv anzumerken ist hier die deutlich verbesserte Ausbeute von **40** und **47** verglichen mit den Ausbeuten der in *Schema 5.1* vorgestellten Synthesemethode, welche im Fall von **47** um 11% und im Fall von **40** sogar um 24% gesteigert werden konnte.

5.2 Synthese der Zielverbindungen

Die potentiellen GPR81- und GPR109A-Agonisten **51–53**, **55**, **56**, **58–60**, **62–64**, **66**, **67** und **69–71** konnten basierend auf den in Kapitel 5.1 dargestellten 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazolen **40–42**, **44**, **45** und **47–49** in einer Kupplungsreaktion mit den analog zu Lit. [31] synthetisierten Kohlenstoff-basierten Synthese-Bausteinen **73** und **74** dargestellt werden. Durch Umsetzung von **40–42**, **44**, **45** und **47–49** gemäß *Schema 5.3* mit **73** bzw. **74** in Toluol wurden unter Freisetzung von Phenol die Zielverbindungen **51–53**, **55**, **56**, **58–60**, **62–64**, **66**, **67** und **69–71** erhalten (die jeweiligen Ausbeuten können aus *Schema 5.3* entnommen werden).



Ausbeuten			
51: 85%	56: 95%	62: 86%	67: 94%
52: 90%	58: 95%	63: 87%	69: 94%
53: 80%	59: 76%	64: 92%	70: 83%
55: 78%	60: 80%	66: 96%	71: 82%



Schema 5.3

Die Verbindungen **51–53, 55, 56, 58–60, 62–64, 66, 67** und **69–71** wurden als farblose kristalline Feststoffe erhalten und mittels ESI-HRMS-Analytik und NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **64** und **67** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **64** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **64** im Kristall ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

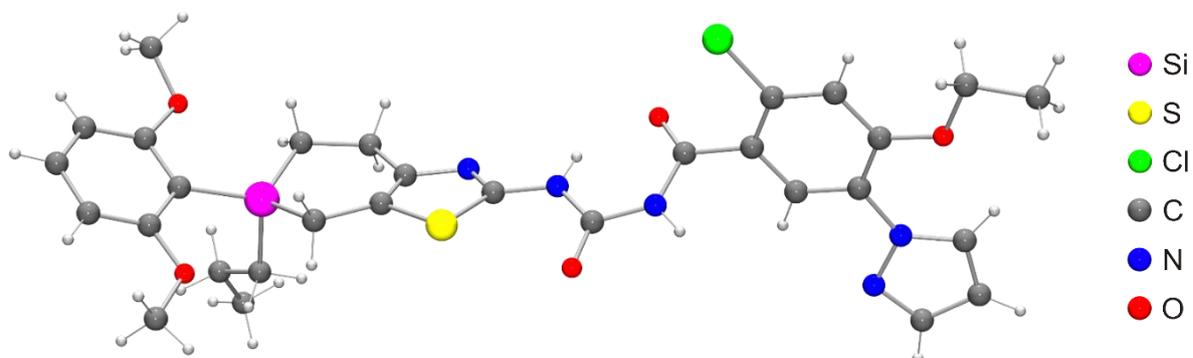


Abb. 5.1: Molekülstruktur von **64** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der fehlgeordnete Molekülteil mit der geringeren Besetzung nicht dargestellt (Besetzung der abgebildeten Struktur 55%).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **67** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (*Molekül I* und *II*). Die Molekülstrukturen von **67** im Kristall sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

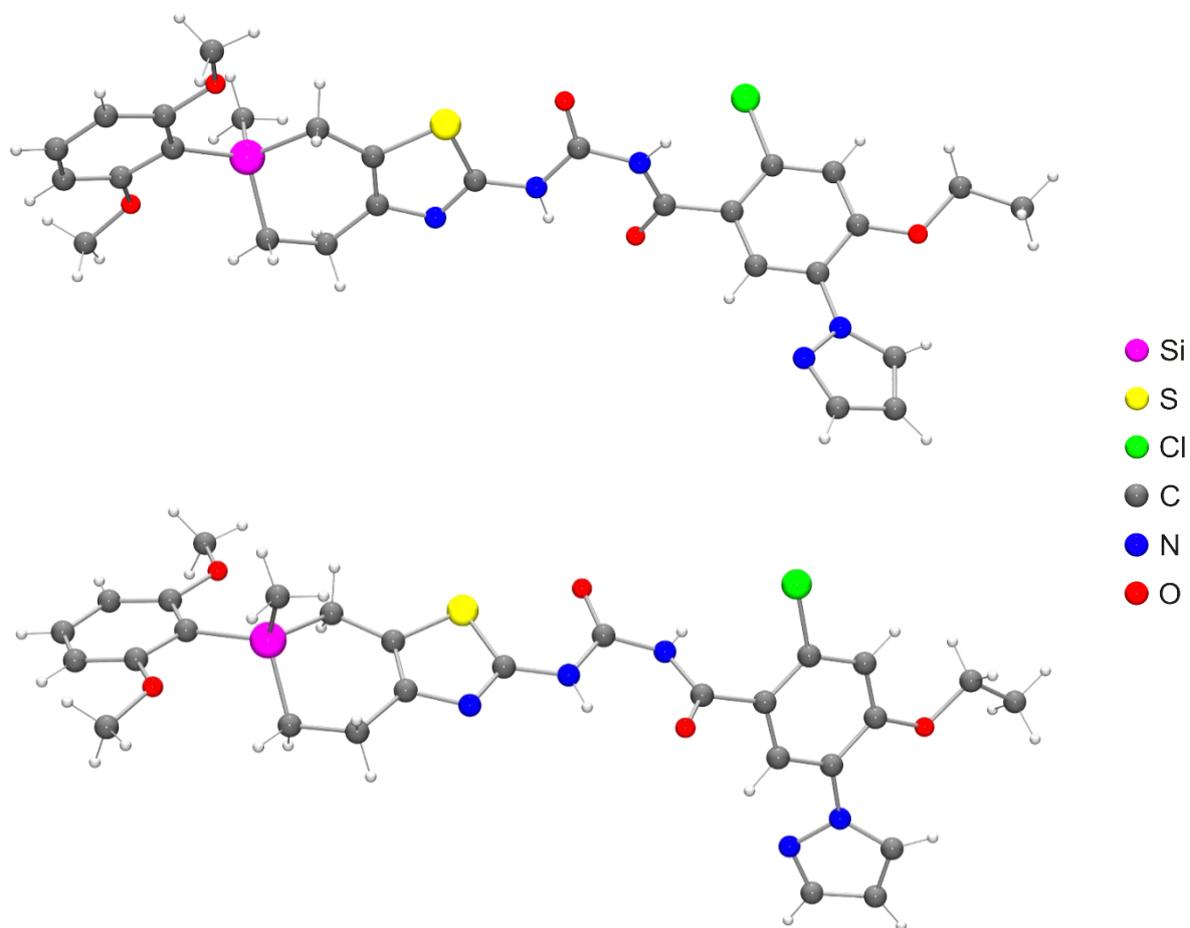


Abb. 5.2: Molekülstruktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **67** im Kristall (*Molekül I*, oben; *Molekül II*, unten). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung von *Molekül I* und *Molekül II* im Kristall wieder.

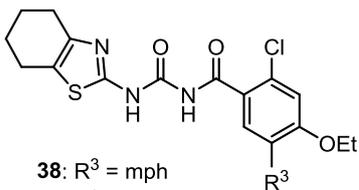
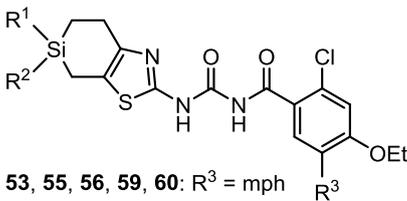
5.3 Physikalisch-chemische und biologische Charakterisierung der Zielverbindungen

Die physikalisch-chemischen und biologischen Untersuchungen der Verbindungen **38**, **39**, **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** und deren Interpretationen wurden unter der Leitung von Herrn Dr. Ola Fjellström (AstraZeneca, R&D Mölndal, Schweden) durchgeführt.

5.3.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Die Verbindungen **38**, **39**, **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** wurden hinsichtlich ihres Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log D$) sowie ihrer Löslichkeit in einem HBSS-Puffersystem (pH 7.4) untersucht. Wie aus Tabelle 5.1 entnommen werden kann, sind alle Verbindungen hydrophob ($\log D$ -Werte größer 4.0) und weisen zudem eine geringe Löslichkeit auf. Im direkten Vergleich mit den Referenzverbindungen **38** und **39** zeigen die sterisch anspruchsvolleren siliciumhaltigen Verbindungen **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** sehr ähnliche $\log D$ -Werte sowie nur eine leicht geringere Löslichkeit. Dies lässt darauf schließen, dass der C/Si-Austausch hier keinen großen Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften hat.

Tabelle 5.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von **38**, **39**, **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71**.

			R ¹ R ²		
					
38 : R ³ = mph			52, 53, 55, 56, 59, 60 : R ³ = mph	52, 63 : <i>n</i> Pr	MOP
39 : R ³ = pz			63, 64, 66, 67, 70, 71 : R ³ = pz	53, 64 : <i>n</i> Pr	DMOP
				55, 66 : Me	MOP
				56, 67 : Me	DMOP
				59, 70 : Ph	MOP
				60, 71 : Ph	DMOP

Verbindung	$\log D^{[a]}$	Löslichkeit [μM] ^[b]	Verbindung	$\log D^{[a]}$	Löslichkeit [μM] ^[b]
38	4.2 ± 0.2	0.6 ± 0.2	39	> 4.5	1.8 ± 1.8
52	4.8 ± 0.1	< 0.3	63	> 4.8	< 0.3
53	> 4.8	< 0.3	64	> 5.2	< 0.3
55	4.8 ± 0.0	< 0.3	66	4.4 ± 0.2	< 0.3
56	4.6 ± 0.2	< 0.3	67	> 4.9	< 0.3
59	4.5 ± 0.3	< 0.3	70	4.8 ± 0.3	< 0.3
60	> 5.1	< 0.3	71	> 4.8	< 0.3

[a] Bestimmt bei pH = 7.4; Mittelwert ± SEM ($n = 2-4$).

[b] Bestimmt in HBSS-Pufferlösung (pH = 7.4); Mittelwert ± SD ($n = 2-3$).

5.3.2 Pharmakodynamische und pharmakokinetische *in vitro*-Eigenschaften

in vitro-Pharmakologie

Die Verbindungen **38**, **39**, **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** wurden hinsichtlich ihrer funktioneller Effekte sowohl am GPR81- als auch am GPR109A-Rezeptor der Ratte untersucht. Die agonistischen Wirksamkeiten sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2. Agonistische Wirksamkeit (EC_{50}) von **38**, **39**, **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** am GPR81- und GPR109A-Rezeptor der Ratte.^[a]

Verbindung	GPR81 EC_{50} [μ M] ^[b]	max. Effekt [%]	GPR109A EC_{50} [μ M] ^[b]	max. Effekt [%]	R ¹ R ²	
					R ¹	R ²
38 : R ³ = mph 39 : R ³ = pz						
52 , 53 , 55 , 56 , 59 , 60 : R ³ = mph 63 , 64 , 66 , 67 , 70 , 71 : R ³ = pz						
					52 , 63	<i>n</i> Pr MOP
					53 , 64	<i>n</i> Pr DMOP
					55 , 66	Me MOP
					56 , 67	Me DMOP
					59 , 70	Ph MOP
					60 , 71	Ph DMOP
38	0.24	101	2.1	106		
52	4.4	31	4.8	35		
53	3.6	24	3.3	35		
55	1.0	90	1.2	89		
56	1.2	82	1.3	96		
59	> 100	n. a. ^[c]	> 100	n. a. ^[c]		
60	> 100	n. a. ^[c]	> 100	n. a. ^[c]		
39	0.018	102	0.25	107		
63	1.3	63	1.8	57		
64	0.84	39	0.68	41		
66	0.21	96	0.47	101		
67	0.36 ^[d]	94 ^[d]	0.48 ^[d]	108 ^[d]		
70	2.0	43	> 100	n. a. ^[c]		
71	> 100	n. a. ^[c]	> 100	n. a. ^[c]		

[a] SEM < 0.32 für alle aktiven Verbindungen. [b] Geometrischer Mittelwert ($n \geq 3$). [c] Die jeweilige Verbindung war bei der getesteten Konzentration nicht aktiv. [d] $n = 1$.

Die meisten Verbindungen mit einer Aktivität an GPR81 (**38**, **39**, **55**, **56**, **63**, **64**, **66** und **67**; ausgenommen **70**) sind auch an GPR109A aktiv und können somit als duale GPR81- und GPR109A-Agonisten betrachtet werden. Desweiteren ist die Rangfolge der Verbindungen im Hinblick auf die Wirksamkeit für die beiden untersuchten Rezeptoren gleich, was auf sich überlappende Struktur–Aktivitäts-Beziehungen hinweist. Erwähnenswert ist zudem, dass die jeweilige moderate Selektivität der Referenzverbindungen **38** und **39** zwischen GPR81 und GPR109A bei den siliciumhaltigen Verbindungen **52**, **53**, **55**, **56**, **63**, **64**, **66** und **67** deutlich vermindert ist.

Im Vergleich mit den Referenzverbindungen **38** und **39** besitzen die siliciumorganischen Verbindungen mit $R^1 = \text{Me}$ (**55**, **56**, **66** und **67**) eine ähnliche Wirkstärke und Effektivität an GPR81 und GPR109A. Sie zeigen nur ungefähr zehnfach niedrigere EC_{50} -Werte an GPR81 bei nahezu gleichbleibenden EC_{50} -Werten an GPR109A.

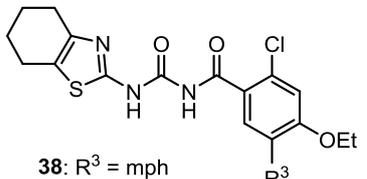
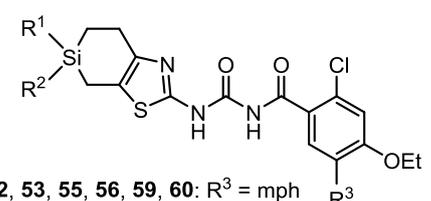
Die offensichtliche Selektivität von Verbindung **70** resultiert aus deren teilweise agonistischem Verhalten an GPR81 ($EC_{50} = 2.0 \mu\text{M}$ und max. Effekt: 43%). Weiterhin soll Erwähnung finden, dass die Verbindungen **52**, **53**, **63** und **64** teilweises agonistisches Verhalten an beiden Rezeptoren zeigen. Die Struktur–Aktivitäts-Beziehungen mit Blick auf R^1 deuten an, dass $R^1 = \text{Me}$ (im Gegensatz zu $R^1 = n\text{Pr}$ oder Ph) bezogen auf Wirkstärke und Effektivität an beiden untersuchten Rezeptoren gut verträglich ist.

Intrinsische Clearance

Um die Geschwindigkeit des Abbaus der Verbindungen **38**, **39**, **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** zu ermitteln, wurde *in vitro* die intrinsische Clearance (CL_{int}) in Gegenwart von humanen Lebermikrosomen und Hepatozyten der Ratte bestimmt. Die beobachteten Werte sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Alle untersuchten Verbindungen zeigen eine moderat bis stark ausgeprägte intrinsische Clearance. Die Analyse der erhaltenen Daten weist zudem darauf hin, dass die strukturellen Unterschiede innerhalb der Serie von **38**, **39**, **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** nur sehr limitierte Effekte auf die metabolische Stabilität der jeweiligen Verbindungen haben. Die Pyrazol-basierten Verbindungen **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** zeigen jedoch in den Hepatozyten der Ratte im Vergleich mit der Referenzverbindung **39** eine deutlich niedrigere intrinsische Clearance.

Siliciumorganische GPR81- und GPR109A-Agonisten

Tabelle 5.3. Intrinsische Clearance von **38, 39, 52, 53, 55, 56, 59, 60, 63, 64, 66, 67, 70** und **71** in humanen Lebermikrosomen und Hepatozyten der Ratte.

 <p>38: R³ = mph 39: R³ = pz</p>	 <p>52, 53, 55, 56, 59, 60: R³ = mph 63, 64, 66, 67, 70, 71: R³ = pz</p>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;"></th> <th style="width: 15%;">R¹</th> <th style="width: 15%;">R²</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>52, 63</td> <td><i>n</i>Pr</td> <td>MOP</td> </tr> <tr> <td>53, 64</td> <td><i>n</i>Pr</td> <td>DMOP</td> </tr> <tr> <td>55, 66</td> <td>Me</td> <td>MOP</td> </tr> <tr> <td>56, 67</td> <td>Me</td> <td>DMOP</td> </tr> <tr> <td>59, 70</td> <td>Ph</td> <td>MOP</td> </tr> <tr> <td>60, 71</td> <td>Ph</td> <td>DMOP</td> </tr> </tbody> </table>		R ¹	R ²	52, 63	<i>n</i> Pr	MOP	53, 64	<i>n</i> Pr	DMOP	55, 66	Me	MOP	56, 67	Me	DMOP	59, 70	Ph	MOP	60, 71	Ph	DMOP	
	R ¹	R ²																						
52, 63	<i>n</i> Pr	MOP																						
53, 64	<i>n</i> Pr	DMOP																						
55, 66	Me	MOP																						
56, 67	Me	DMOP																						
59, 70	Ph	MOP																						
60, 71	Ph	DMOP																						
Verbindung	<i>CL</i> _{int} ^[a] [μl min ⁻¹ mg ⁻¹]	Verbindung	<i>CL</i> _{int} ^[a] [μl min ⁻¹ mg ⁻¹]																					
humane Lebermikrosomen																								
38	18.2 ± 2.9	39	32.7 ± 3.8																					
52	11.8 ± 2.9	63	7.49 ± 1.92																					
53	22.3 ± 3.3	64	21.7 ± 4.9																					
55	36.2 ± 0.7	66	48.4 ± 10.7																					
56	23.0 ± 2.6	67	35.2 ± 5.2																					
59	25.9 ± 3.5	70	14.7 ± 4.3																					
60	21.5 ± 5.5	71	16.8 ± 7.3																					
Hepatozyten der Ratte																								
38	48.8 ± 2.6	39	123 ± 9																					
52	16.2 ± 3.0	63	15.4 ± 4.6																					
53	17.3 ± 5.4	64	15.7 ± 10.8																					
55	36.2 ± 9.4	66	24.9 ± 4.8																					
56	37.3 ± 9.8	67	24.2 ± 8.0																					
59	19.8 ± 10.4	70	13.6 ± 2.3																					
60	12.7 ± 0.6	71	8.3 ± 2.9																					

[a] Mittelwert ± SD (*n* = 3–4).

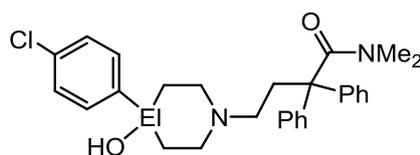
Abschließend lässt sich sagen, dass der strategische Einbau eines jeweils vierfach Organylsubstituierten Silicium-Atoms in eine Serie von GPR81- bzw. GPR109A-Agonisten – im Rahmen eines aktuellen Forschungsprojekts der pharmazeutischen Industrie – zu einem erweiterten Verständnis bezüglich Veränderungen von physikalisch-chemischen, pharmakodynamischen und pharmakokinetischen *in vitro*-Eigenschaften geführt hat. Dies stellt ein weiteres Beispiel für die erfolgreiche praktische Anwendung der Silicium-Chemie im „modern drug design“ dar.

6 Zusammenfassung

Aufbauend auf dem Konzept der C/Si-Bioisosterie beschreibt die vorliegende Arbeit die Synthese und biologische Charakterisierung siliciumorganischer Wirkstoffe sowie Beiträge zur Synthese von siliciumorganischen Synthese-Bausteinen unter Verwendung der Silicium-Schutzgruppen MOP (4-Methoxyphenyl), DMOP (2,6-Dimethoxyphenyl) und TMOP (2,4,6-Trimethoxyphenyl). Die entsprechenden Zielverbindungen sowie alle isolierten Zwischenstufen wurden durch NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und Elementaranalyse (C, H, N) bzw. HRMS-Analytik (ESI) charakterisiert. Zusätzlich konnte in einigen Fällen eine strukturelle Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse realisiert werden.

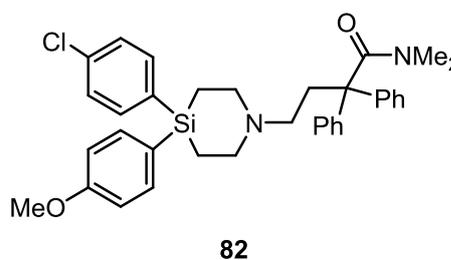
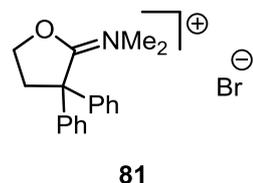
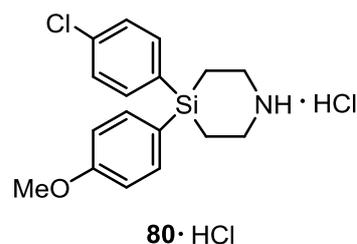
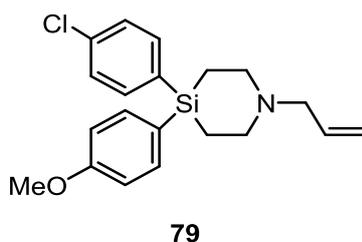
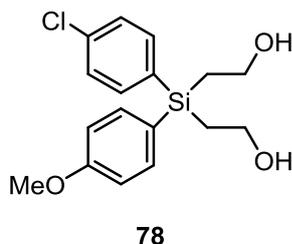
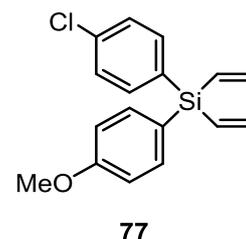
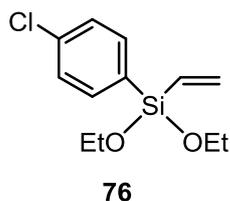
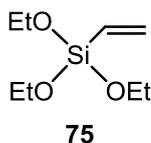
Sila-loperamid – ein siliciumorganischer μ -Opiatrezeptor-Agonist

In Anknüpfung an frühere Arbeiten konnte Sila-loperamid (**1b**) – ein Silicium-Analogon des μ -Opiatrezeptor-Agonisten Loperamid (**1a**) – erstmalig analysenrein dargestellt werden. Die Synthese von **1b** erfolgte in einer siebenstufigen Synthese und stellt die erstmalige Darstellung eines siliciumorganischen Wirkstoffes unter Verwendung der 4-Methoxyphenyl-Schutzgruppe dar.



El = C: Loperamid (**1a**)
El = Si: Sila-loperamid (**1b**)

Der neue Syntheseweg führte ausgehend von Triethoxyvinylsilan (**75**) zunächst über die neuen Zwischenstufen **76** und **77** zu **78**. Durch Mesylierung von **78** und anschließende Ringschlussreaktion mit Allylamin konnte die cyclische Verbindung **79** dargestellt werden, welche weiter zum Zwischenprodukt **80**·HCl umgesetzt wurde. Eine Kupplungsreaktion von **80**·HCl mit dem literaturbekannten Synthese-Baustein **81** ergab **82** als direkte Vorstufe von **1b**. Die Abspaltung der 4-Methoxyphenyl-Schutzgruppe von **82** und anschließende Hydrolyse sowie Reinigung durch präparative HPLC lieferte schließlich die Zielverbindung Sila-loperamid (**1b**) in analysenreiner Form.

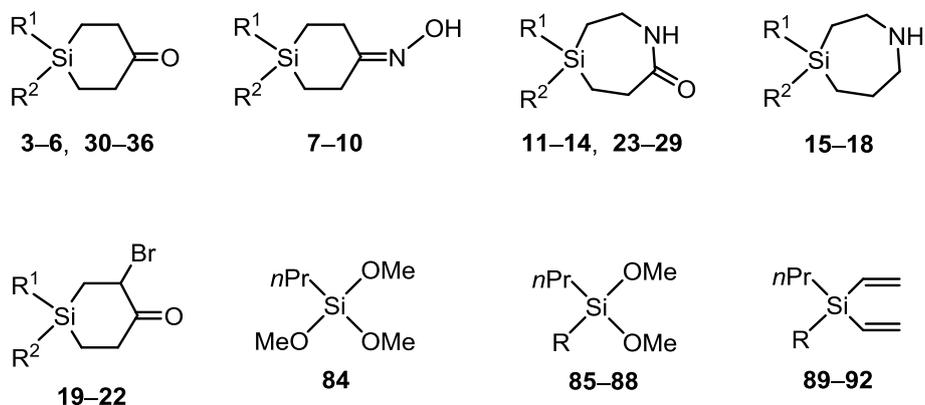


Sila-loperamid (**1b**) wurde hinsichtlich seiner physikalisch-chemischen, pharmakodynamischen *in vitro*- sowie pharmakokinetischen *in vitro*- und *in vivo*-Eigenschaften untersucht. Desweiteren wurden durch *in vitro*- und *in vivo*-Metabolismusstudien die Hauptmetabolite von **1b** und deren zeitabhängiger Abbau bestimmt. All diese Daten wurden in einer – in diesem Umfang bisher einzigartigen – Studie mit den ebenfalls bestimmten Daten der Muttersubstanz Loperamid (**1a**) verglichen.

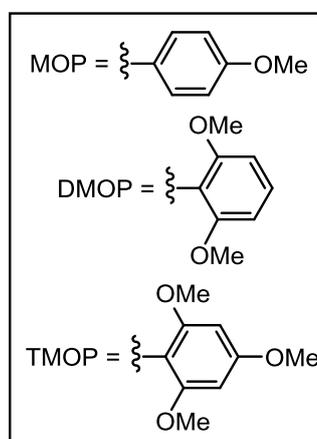
Durch die erstmalige Synthese von analysenreinem Sila-loperamid (**1b**) und dem detaillierten Vergleich der C/Si-Analoga **1a** und **1b** konnte ein wichtiger Beitrag zu einem besseren Verständnis der durch Sila-Substitution hervorgerufenen Veränderungen von physikalisch-chemischen, pharmakodynamischen und pharmakokinetischen *in vitro*- und *in vivo*-Eigenschaften eines bekannten und kommerziell erfolgreichen Wirkstoffes (**1a**) geleistet werden.

Siliciumhaltige Synthese-Bausteine basierend auf Verbindungen des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs

Basierend auf den neuen 4-Silacyclohexan-1-onen **3–6** wurden erstmalig siliciumhaltige Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-onoxim-Typs (**7–10**), 1,4-Azasilepan-7-on-Typs (**11–14**) und 1,4-Azasilepan-Typs (**15–18**) unter Verwendung der Silicium-Schutzgruppen MOP, DMOP und TMOP sowie der Phenyl-Gruppe dargestellt. Zudem konnten durch α -Bromierung der Carbonylfunktion von **3–5** mittels einer sehr milden Methode erstmalig Synthese-Bausteine des 2-Brom-4-silacyclohexan-1-on-Typs (**19–21**) erhalten werden. Lediglich die Synthese der TMOP-substituierten Verbindung des 2-Brom-4-silacyclohexan-1-on-Typs (**22**) war aufgrund von dessen Instabilität nicht möglich. Die Synthesen von **3–6** erfolgten ausgehend von Trimethoxypropylsilan (**84**) über die neuen Dimethoxysilane **85–88** sowie die neuen Divinylsilane **89–92** als Zwischenstufen. Zudem wurden die neuen siliciumorganischen Synthese-Bausteine des 1,4-Azasilepan-7-on-Typs **23–29** ausgehend von den literaturbekannten 4-Silacyclohexan-1-onen **30–36** dargestellt.

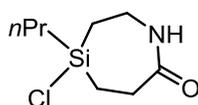


	R ¹	R ²
3, 7, 11, 15, 19, 85, 89	<i>n</i> Pr	Ph
4, 8, 12, 16, 20, 86, 90	<i>n</i> Pr	MOP
5, 9, 13, 17, 21, 87, 91	<i>n</i> Pr	DMOP
6, 10, 14, 18, 22, 88, 92	<i>n</i> Pr	TMOP
23, 30	Me	MOP
24, 31	Me	DMOP
25, 32	Me	TMOP
26, 33	Ph	Ph
27, 34	Ph	MOP
28, 35	Ph	DMOP
29, 36	Ph	TMOP



Die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen **11–18** und **23–29** stellen Vertreter fast gänzlich unerforschter Klassen siliciumhaltiger Heterocyclen dar. Die Verbindungen des 2-Brom-4-silacyclohexan-1-on-Typs **20** und **21** mit sowohl zwei Kohlenstoff-funktionellen Einheiten ($R_2C=O$ und R_3C-Br) als auch einer Silicium-funktionellen Gruppe (Si-MOP bzw. Si-DMOP) sind Vertreter einer bis dato sogar gänzlich unerforschten Stoffklasse.

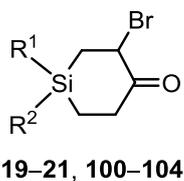
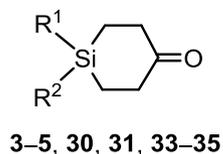
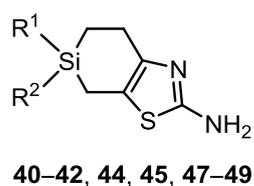
In einer Machbarkeitsstudie wurde zudem unter selektiver Abspaltung der 4-Methoxyphenyl- (MOP-), 2,6-Dimethoxyphenyl- (DMOP-) bzw. 2,4,6-Trimethoxyphenyl- (TMOP-) Schutzgruppe von **12–14** mittels Chlorwasserstoff in Dichlormethan das entsprechende Chlorsilan **37** dargestellt.



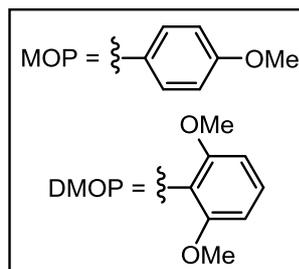
37

Siliciumorganische GPR81- und GPR109A-Agonisten

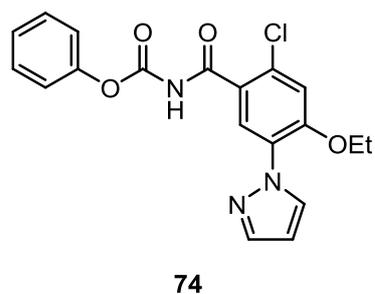
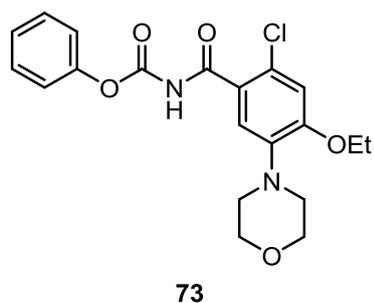
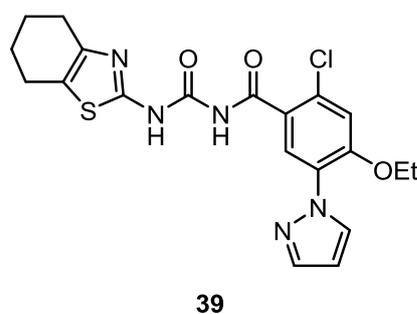
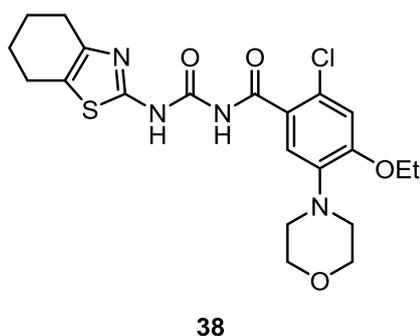
Ein weiterer Meilenstein in der Entwicklung siliciumorganischer Synthese-Bausteine ist die in dieser Arbeit beschriebene Methode zur Synthese der heterocyclischen Verbindungen **40–42**, **44**, **45** und **47–49** mit einem 2-Amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazol-Grundgerüst, welche als Basis für die Darstellung siliciumorganischer GPR81- und GPR109A-Agonisten dienen. Die Verbindungen **40–42**, **44**, **45** und **47–49** wurden ausgehend von den 4-Silacyclohexan-1-onen **3–5**, **30**, **31** und **33–35** über die entsprechenden Verbindungen des 2-Brom-4-silacyclohexan-1-on-Typs **19–21** und **100–104** (nicht isoliert; ausgenommen **19–21**, siehe oben) erstmalig synthetisiert. Zudem gelang es, die Verbindungen **40** und **47** ausgehend von **3** bzw. **33** auf einem weiteren, direkten Syntheseweg unter Verbesserung der jeweiligen Ausbeute darzustellen.

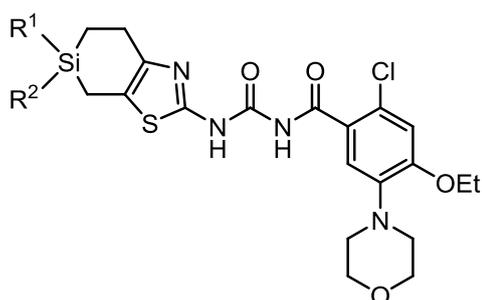


	R ¹	R ²
3, 19, 40	<i>n</i> Pr	Ph
4, 20, 41	<i>n</i> Pr	MOP
5, 21, 42	<i>n</i> Pr	DMOP
30, 44, 100	Me	MOP
31, 45, 101	Me	DMOP
33, 47, 102	Ph	Ph
34, 48, 103	Ph	MOP
35, 49, 104	Ph	DMOP

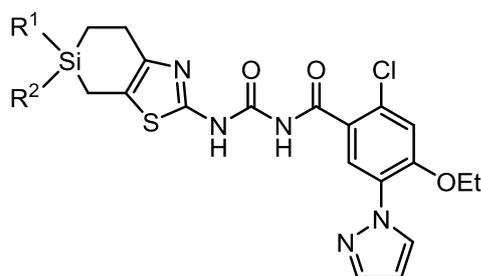


In Anlehnung an die Darstellung der bekannten GPR81- und GPR109A-Agonisten **38** und **39** konnten durch Umsetzung der siliciumhaltigen Synthese-Bausteine **40–42, 44, 45** und **47–49** mit den organischen Synthese-Bausteinen **73** und **74** die siliciumorganischen GPR81- und GPR109A-Agonisten **51–53, 55, 56, 58–60, 62–64, 66, 67** und **69–71** erstmalig dargestellt werden.



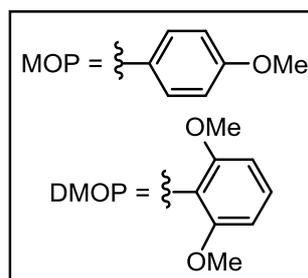


51–53, 55, 56, 58–60



62–64, 66, 67, 69–71

	R ¹	R ²
51, 62	<i>n</i> Pr	Ph
52, 63	<i>n</i> Pr	MOP
53, 64	<i>n</i> Pr	DMOP
55, 66	Me	MOP
56, 67	Me	DMOP
58, 69	Ph	Ph
59, 70	Ph	MOP
60, 71	Ph	DMOP



Die Verbindungen **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70** und **71** wurden hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften [Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (pH 7.4) und Löslichkeit in einem HBSS-Puffer (pH 7.4)], ihrer agonistischen Wirksamkeit am GPR81- und GPR109A-Rezeptor der Ratte sowie ihrer intrinsischen Clearance in humanen Lebermikrosomen und Hepatozyten der Ratte untersucht. Die bestimmten Daten wurden mit denen der jeweiligen Referenzverbindung **38** bzw. **39** verglichen.

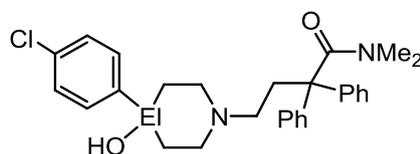
Die Synthese und biologische Charakterisierung der genannten siliciumorganischen GPR81- und GPR109A-Agonisten lieferte wichtige Einblicke in die biologischen Effekte der Sila-Substitution in dem 2-Aminobenzothiazol-Gerüst der GPR81-Agonisten (auch mit Aktivität an GPR109A) **38** und **39**.

7 Summary

Based on the concept “C/Si bioisosterism”, this doctoral thesis describes the synthesis and pharmacological characterization of silicon-containing drugs as well as contributions to the synthesis of silicon-containing building blocks containing the silicon protecting groups MOP (4-methoxyphenyl), DMOP (2,6-dimethoxyphenyl), and TMOP (2,4,6-trimethoxyphenyl). The identities of the respective target compounds and their isolated intermediates were established by NMR spectroscopic studies (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) and elemental analyses (C, H, N) or HRMS studies (ESI). In some cases, an additional characterization by single-crystal X-ray diffraction was performed.

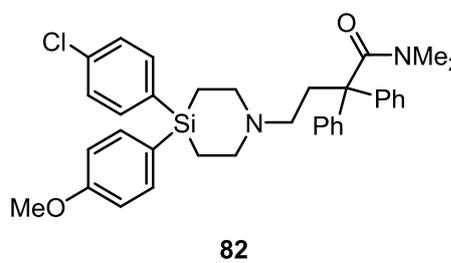
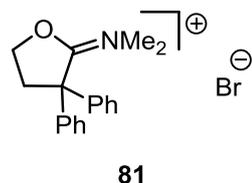
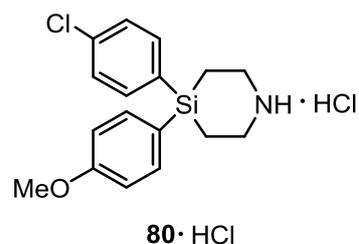
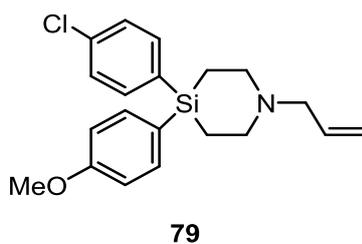
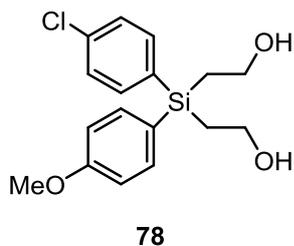
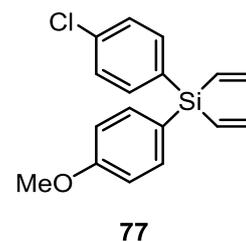
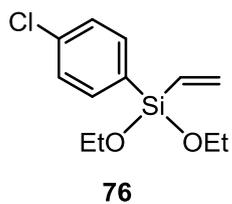
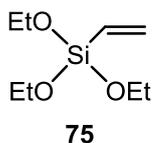
Sila-loperamide – a silicon-containing μ -opioid receptor agonist

Based on earlier work, the first synthesis of analytically pure sila-loperamide (**1b**) – a silicon analogue of the μ -opioid receptor agonist loperamide (**1a**) – was achieved. The synthesis of **1b** was performed in a seven-step synthesis and represents the first preparation of a silicon-containing drug by using the 4-methoxyphenyl protecting group.



El = C: Loperamide (**1a**)
El = Si: Sila-loperamide (**1b**)

In this novel synthetic pathway, the new intermediates **76**, **77**, and **78** were synthesized, starting from triethoxyvinylsilane (**75**). Mesylation of **78**, followed by a ring closure reaction with allylamine, furnished the cyclic compound **79**, which was then transformed to the intermediate **80**·HCl. A coupling reaction of **80**·HCl with the known building block **81** yielded compound **82** as the direct precursor of **1b**. Cleavage of the 4-methoxyphenyl protecting group, subsequent hydrolysis, and purification by HPLC finally led to the target compound sila-loperamide (**1b**) in analytically pure form.

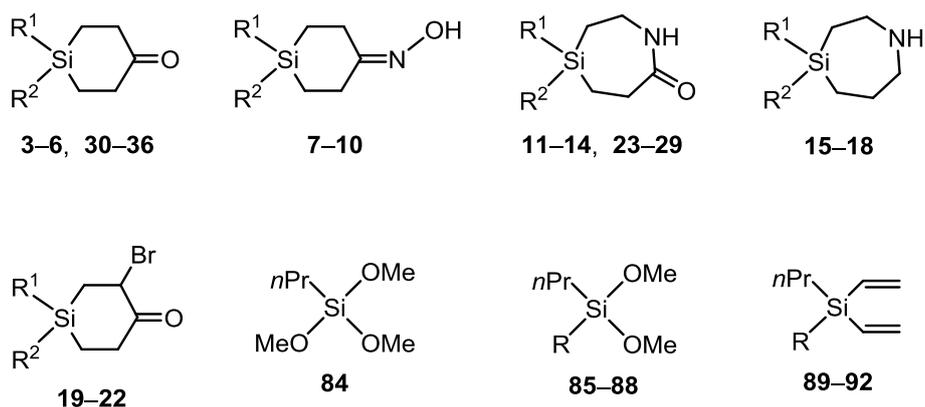


The physicochemical properties and the *in vitro* and *in vivo* pharmacodynamic and pharmacokinetic properties of the C/Si analogues **1a** and **1b** were determined and compared. Additionally, the main *in vitro* and *in vivo* metabolites of sila-loperamide (**1b**) were determined and their metabolic stability under physiological conditions was studied.

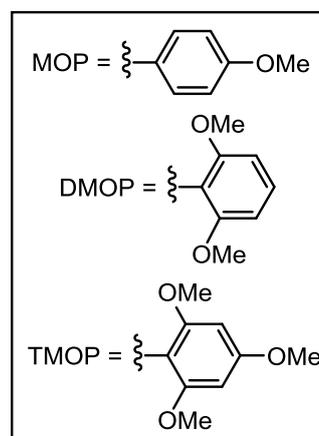
In conclusion, this study provides one of the most detailed insights into the effects of a carbon/silicon switch in a known and commercially successful drug, and how the carbon/silicon exchange affects the overall drug properties.

Silicon-containing building blocks based on compounds of the 4-silacyclohexan-1-one type

Based on the new 4-silacyclohexan-1-ones **3–6**, a series of novel silicon-containing building blocks of the 4-silacyclohexan-1-one oxime (**7–10**), 1,4-azasilepan-7-one (**11–14**), and 1,4-azasilepane type (**15–18**) with the silicon protecting groups MOP, DMOP, or TMOP, or a phenyl group were synthesized. Additionally, α -bromination of the carbonyl function of **3–5** under very mild conditions furnished new building blocks of the 2-bromo-4-silacyclohexan-1-one type (**19–21**). However, all attempts to synthesize the respective TMOP-substituted compound of the 2-bromo-4-silacyclohexan-1-one type (**22**) failed due to its lability. The syntheses of the new compounds **3–6** were carried out starting from trimethoxypropylsilane (**84**) via the respective new dimethoxysilanes **85–88** and new divinylsilanes **89–92** as intermediates. Furthermore, new building blocks of the 1,4-azasilepan-7-one type (**23–29**) were synthesized, starting from the respective known 4-silacyclohexan-1-ones **30–36**.

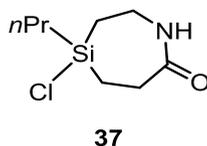


	R ¹	R ²
3, 7, 11, 15, 19, 85, 89	<i>n</i> Pr	Ph
4, 8, 12, 16, 20, 86, 90	<i>n</i> Pr	MOP
5, 9, 13, 17, 21, 87, 91	<i>n</i> Pr	DMOP
6, 10, 14, 18, 22, 88, 92	<i>n</i> Pr	TMOP
23, 30	Me	MOP
24, 31	Me	DMOP
25, 32	Me	TMOP
26, 33	Ph	Ph
27, 34	Ph	MOP
28, 35	Ph	DMOP
29, 36	Ph	TMOP



Compounds **11–18** and **23–29** synthesized in this work represent members of nearly unexplored classes of silicon-containing heterocycles. The building blocks of the 2-bromo-4-silacyclohexan-1-one type, compounds **20** and **21**, which contain two carbon-functional moieties ($R_2C=O$ and R_3C-Br) and a silicon-functional group (Si-MOP or Si-DMOP) represent a completely new class of compounds.

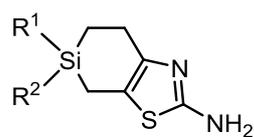
As a proof of principle, compounds **12–14** were transformed into the corresponding chlorosilane **37** by selective cleavage of the 4-methoxyphenyl (MOP), 2,6-dimethoxyphenyl (DMOP), or 2,4,6-trimethoxyphenyl (TMOP) protecting group by using hydrogen chloride in dichloromethane.



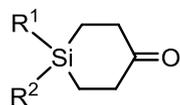
Silicon-containing GPR81 and GPR109A agonists

Another milestone in the development of silicon-containing building blocks in this work is the method described for the synthesis of the heterocyclic compounds **40–42**, **44**, **45**, and **47–49** with a 2-amino-6,6-diorganyl-6-silabenzothiazole skeleton, which served as starting materials for the synthesis of silicon-containing GPR81 and GPR109A agonists. The new building blocks **40–42**, **44**, **45**, and **47–49** were synthesized starting from the corresponding 4-silacyclohexan-1-ones **3–5**, **30**, **31**, and **33–35** via the respective 2-bromo-4-silacyclohexan-1-ones **19–21** and **100–104** (not isolated; except for **19–21**, see above). In addition, a single-step method was developed for the synthesis of compounds **40** and **47**, starting from **3** and **33**, respectively, and leading to an improvement of the respective yields.

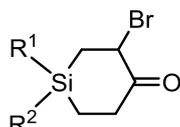
Summary



40–42, 44, 45, 47–49

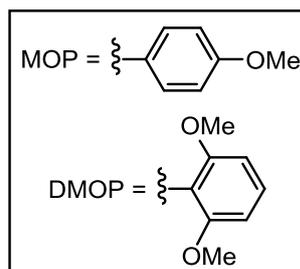


3–5, 30, 31, 33–35

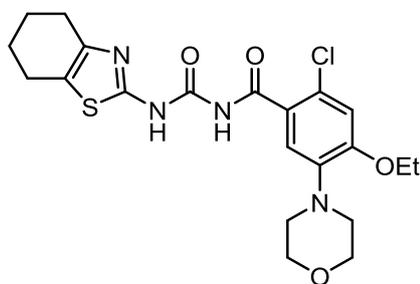


19–21, 100–104

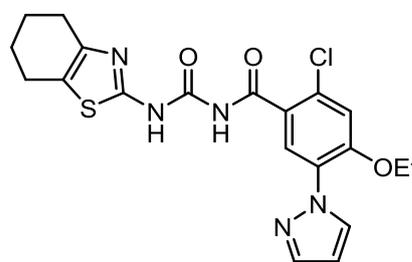
	R ¹	R ²
3, 19, 40	<i>n</i> Pr	Ph
4, 20, 41	<i>n</i> Pr	MOP
5, 21, 42	<i>n</i> Pr	DMOP
30, 44, 100	Me	MOP
31, 45, 101	Me	DMOP
33, 47, 102	Ph	Ph
34, 48, 103	Ph	MOP
35, 49, 104	Ph	DMOP



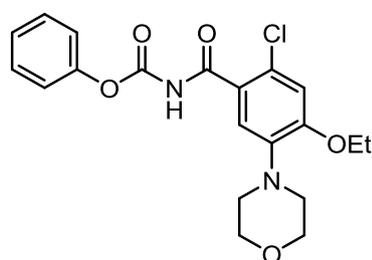
By analogy with the synthesis of the known GPR81 and GPR109A agonists **38** and **39**, treatment of the silicon-containing building blocks **40–42, 44, 45**, and **47–49** with the organic building blocks **73** and **74**, respectively, finally led to the new silicon-containing GPR81 and GPR109A agonists **51–53, 55, 56, 58–60, 62–64, 66, 67**, and **69–71**.



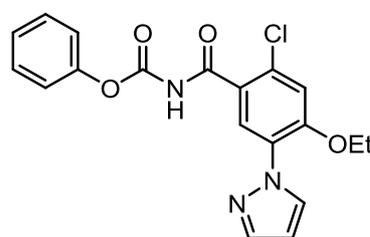
38



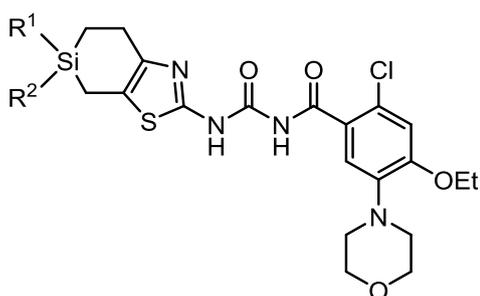
39



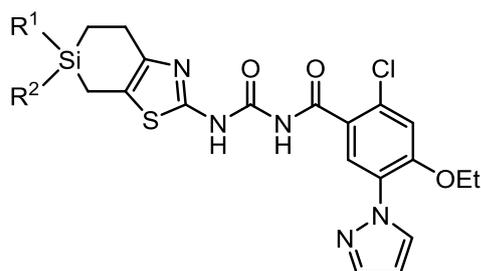
73



74

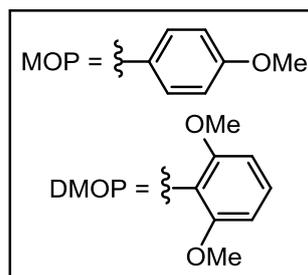


51–53, 55, 56, 58–60



62–64, 66, 67, 69–71

	R ¹	R ²
51, 62	<i>n</i> Pr	Ph
52, 63	<i>n</i> Pr	MOP
53, 64	<i>n</i> Pr	DMOP
55, 66	Me	MOP
56, 67	Me	DMOP
58, 69	Ph	Ph
59, 70	Ph	MOP
60, 71	Ph	DMOP



Compounds **52**, **53**, **55**, **56**, **59**, **60**, **63**, **64**, **66**, **67**, **70**, and **71** were studied for their physicochemical properties [octanol/water (pH 7.4) distribution coefficient, solubility in HBSS buffer (pH 7.4)], their agonistic potency at rat GPR81 and GPR109A receptors, and their intrinsic clearance in human liver microsomes and rat hepatocytes. The biological data obtained were compared with those of the respective reference compounds **38** and **39**.

This first synthesis and pharmacological characterization of the aforementioned silicon-containing GPR81 and GPR109A agonists provided important insights into the biological effects of a carbon/silicon switch within a new GPR81 lead series (with activities also on the GPR109A receptor).

8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeits- und Messtechnik

8.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Synthesen

Alle Synthesen mit luft- und/oder wasserempfindlichen Reagenzien wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Sicapent/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch wasserfrei erhalten. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Die zur Extraktion und zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Die für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) verwendeten Lösungsmittel lagen in der Qualität „HPLC grade“ vor und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Das verwendete Wasser war entionisiert. Das zum Trocknen organischer Phasen verwendete wasserfreie Natriumsulfat lag in der Qualität „reinst“ vor. Alle anderen kommerziellen Chemikalien besaßen, soweit nicht anders erwähnt, p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

NMR-Spektroskopie

Die für die NMR-Spektroskopie eingesetzten kommerziell erhältlichen deuterierten Lösungsmittel CDCl_3 , CD_2Cl_2 , C_6D_6 und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ wurden aus abgeschmolzenen Ampullen ohne weitere Reinigung zur Messung eingesetzt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in der Einheit [ppm] angegeben. Kopplungskonstanten sind als absolute Werte angegeben.

Kugelrohrdestillationen

Kugelrohrverdampfer des Typ Glass Oven B-580 mit Glasrohrofen der Firma Büchi. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Innentemperatur des Ofens.

Zentrifugationen

Geräte des Typs Megafuge 1.0 und des Typs Biofuge pico der Firma Heraeus.

Dünnschichtchromatographie

DC-Aluminiumfolien der Firma Merck, Kieselgel 60 F254, Art.-Nr. 105554.

Säulenchromatographie

Kieselgel der Firma Merck, 40–63 μm , Art.-Nr. 109385.

8.1.2 Messtechnik

¹H-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (300.1 MHz), Avance 500 (500.1 MHz) und Avance III 500 (500.0 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6D_6 (interner Standard C_6HD_5 , $\delta = 7.28$), CDCl_3 (interner Standard CHCl_3 , $\delta = 7.24$), CD_2Cl_2 (interner Standard CHDCl_2 , $\delta = 5.32$) und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (interner Standard $[\text{D}_5]\text{DMSO}$, $\delta = 2.49$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente (¹H,¹H-COSY, ¹³C,¹H-HMQC bzw. ¹³C,¹H-HMBC, ¹⁵N,¹H-HSQC bzw. ¹⁵N,¹H-HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (75.5 MHz), Avance 500 (125.8 MHz) und Avance III 500 (125.7 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6D_6 (interner Standard C_6D_6 , $\delta = 128.0$), CDCl_3 (interner Standard CDCl_3 , $\delta = 77.0$), CD_2Cl_2 (interner Standard CD_2Cl_2 , $\delta = 53.8$) und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (interner Standard $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, $\delta = 39.5$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente und zweidimensionale Experimente (¹³C,¹H-HMQC bzw. ¹³C,¹H-HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

²⁹Si-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (59.6 MHz), Avance 500 (99.4 MHz) und Avance III 500 (99.3 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C_6D_6 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 und $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (externer Standard TMS, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch ²⁹Si,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Gerät Preparative HPLC der Firma Gilson; Injektor des Typs GX-281; Detektor des Typs 155 UV-VIS Detector der Firma Gilson; AstraZeneca, R&D Mölndal.

Gaschromatographie

Gaschromatographen des Typs GC-14A und des Typs GC-14B der Firma Shimadzu; Säule (Länge: 15 m; Innendurchmesser: 0.32 mm) des Typs Zebron ZB-1 der Firma Phenomenex; Flussrate: 0.67 ml min⁻¹; Injektor: Split (30 ml min⁻¹), Splitverhältnis 1:10, 200 °C; Detektor: FID, 320 °C; Trägergas: N₂.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

- a) Gaschromatograph des Typs Varian 450-GC der Firma Varian Inc.; Säule (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0.25 mm; Filmdicke: 0.25 µm) des Typs FactorFour VF-5ms der Firma Varian Inc.; Flussrate: 1 ml min⁻¹; Injektor: Splitverhältnis 1:25, 220 °C; Trägergas: He.
- b) Quadrupol-Massenspektrometer des Typs Varian 320-MS der Firma Varian Inc.; Elektronenstoßionisation (EI-MS, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülionen und der angegebenen ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si, ³²S, ³⁵Cl, ⁷⁹Br).

Elementaranalysen

Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments und Gerät VarioMicro der Firma Elementar; Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg.

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI-HRMS)

Gerät LCTP Mass Spectrometer der Firma Waters; AstraZeneca, R&D Mölndal.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Von den Verbindungen **12**, **13**, **23**, **64** und **67** konnten die Strukturen im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden. Die Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Johannes Baus und Frau Theresa Dellermann, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg, durchgeführt.

Die Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) auf einen Glasfaden montiert und in den kalten Stickstoff-Inertgasstrom des Diffraktometers gebracht. Die

Messungen erfolgten an einem Diffraktometer des Typs Stoe-IPDS (**23**; Graphit-monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), einem CCD-Diffraktometer des Typs Bruker-Nonius X8-APEXII (**12** und **13**; Graphit-monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bzw. einem CCD-Diffraktometer des Typs Bruker-Nonius X8-APEXII (**64** und **67**; Montel-Spiegel, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97 oder SHELXL-2013).^[55] Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert (SHELXL-97 oder SHELXL-2013).^[55] SHELXLE wurde als Verfeinerungs-GUI verwendet.^[56] Alle CH-Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die NH- und OH-Wasserstoff-Atome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und die Positionen frei verfeinert. Bindungslängen und -winkel, die in den entsprechenden Kapiteln nicht diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine Besonderheiten.

Die Abbildungen der Molekülstrukturen mit Angaben der vollständigen Nummerierungsschemata, die Tabellen mit den kristallographischen Daten und den Angaben zu den Kristallstrukturanalysen, die Tabellen der Atomkoordinaten und der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der Nichtwasserstoff-Atome sowie die Tabellen der Bindungslängen und -winkel finden sich im Anhang A.

8.2 Synthesen

4-(4-Chlorphenyl)-1-(4-dimethylamino-4-oxo-3,3-diphenylbutyl)-4-hydroxy-4-silapiperidin
(*Sila-loperamid, 1b*)

Zu einer Lösung von **82** (300 mg, 514 μmol) in Dichlormethan (15 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 min Trifluormethansulfonsäure (153 mg, 1.02 mmol) getropft und das Reaktionsgemisch wurde dann 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend wieder auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Mischung wurde bei 0 °C unter Rühren in einer Portion Triethylammoniumchlorid (200 mg, 1.45 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran (15 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung nach Abkühlen auf –18 °C 2 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Die obere Phase des entstandenen zweiphasigen Systems wurde von der unteren Phase (Triethylammoniumtrifluormethansulfonat) mit Hilfe einer Spritze abgetrennt und bei 0 °C unter Rühren in jeweils einer Portion mit Methanol (200 mg, 6.24 mmol) und Triethylamin (500 mg, 4.94 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C gerührt und nach Abkühlen auf –18 °C 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen, und das Lösungsmittel, überschüssiges Methanol und Triethylamin sowie das Spaltprodukt Methoxybenzol wurden unter vermindertem Druck aus dem Filtrat entfernt. Der hochviskose Rückstand [4-(4-Chlorphenyl)-1-(4-dimethylamino-4-oxo-3,3-diphenylbutyl)-4-methoxy-4-silapiperidin; **83**] wurde in Acetonitril (5 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung bei 20 °C unter Rühren in jeweils einer Portion mit 1 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (1.0 ml Lösung, 1.0 mmol HCl) und dann mit Wasser (1.0 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde in Dichlormethan (10 ml) aufgenommen. Diese Lösung wurde nacheinander mit Wasser (10 ml) und 1 M wässriger Natriumhydroxid-Lösung (10 ml Lösung, 10 mmol NaOH) gewaschen, und die wässrigen Phasen wurden verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in DMSO (1.0 ml) aufgenommen und durch präparative HPLC

an Kieselgel (XBridge-C18-Säule; 10 μm , 250 \times 19 mm) innerhalb von 20 min mit einem Gradienten aus 45–85% (v/v) Acetonitril in einer Wasser/Acetonitril/Ammoniak-Pufferlösung [95:5:0.2 (v/v/v)] als Eluens gereinigt (Flussrate: 19 ml min⁻¹). Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 220$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und durch Gefriertrocknung getrocknet. Ausbeute: 31% (79 mg, 160 μmol) eines farblosen Pulvers. — ¹H-NMR (500.0 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 0.67\text{--}0.75$ und $0.77\text{--}0.87$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 1.99–2.08 (m, 2 H; NCH₂CH₂C), 2.2 (br. s, 3 H; NCH₃), 2.25–2.34 (m, 2 H; NCH₂CH₂C), 2.50–2.56 und 2.57–2.64 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 2.9 (br. s, 3 H; NCH₃), 6.07 (s, 1 H; SiOH), 7.24–7.42 und 7.48–7.50 (m, 14 H; C₆H₅, C₆H₄Cl). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 14.0$ (SiCH₂CH₂N), 36.6 (NCH₃), 38.5 (NCH₃), 41.4 (NCH₂CH₂C), 51.6 (SiCH₂CH₂N), 54.2 (NCH₂CH₂C), 58.9 (NCH₂CH₂C), 126.5 (C-4, C₆H₅), 127.69 (C-3/C-5, C₆H₄Cl), 127.73 (C-3/C-5, C₆H₅), 128.3 (C-2/C-6, C₆H₅), 134.4 (C-1, C₆H₄Cl), 135.2 (C-2/C-6, C₆H₄Cl), 137.1 (C-4, C₆H₄Cl), 141.1 (C-1, C₆H₅), 172.2 (C=O). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = -6.8$.

HRMS (ESI) für [C₂₈H₃₃ClN₂O₂Si + H]⁺ Ber. 493.2100 *m/z*
Gef. 493.2079 *m/z*

4-Phenyl-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on (3)

Zu einer Lösung von **89** (18.0 g, 88.9 mmol) in *n*-Heptan (300 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (23.7 g, 97.1 mmol des 9-BBN-Dimer) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (7.43 g, 97.8 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 15 min tropfenweise mit Methanol (12 ml) versetzt. Nachdem sich die erhaltene Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 40 °C entfernt, und der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran (200 ml) aufgenommen. Die resultierende Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren in einer Portion mit 1,1-Dichlordimethylether (15.3 g, 133 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 1 M Lithium-*tert*-butanolat-Lösung in Tetrahydrofuran (445 ml Lösung, 445 mmol LiOtBu) getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend

auf 20 °C erwärmt und eine weitere h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Rühren nacheinander mit Ethanol (80 ml), Wasser (80 ml) und Natriumhydroxid (10.7 g, 268 mmol) versetzt. Das resultierende Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 30 min tropfenweise mit einer 35%igen (w/w) wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (78 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Wasser (300 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 340 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [8:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 111–112 °C/0.3 mbar) unterworfen. Ausbeute: 70% (14.5 g, 62.4 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.86\text{--}0.91$ (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), $0.93\text{--}0.99$ (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), $1.13\text{--}1.22$ und $1.32\text{--}1.36$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), $1.36\text{--}1.46$ (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), $2.45\text{--}2.59$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), $7.36\text{--}7.41$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), $7.39\text{--}7.42$ (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), $7.55\text{--}7.60$ (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.2$ (SiCH₂CH₂C), 16.2 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.7 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 38.2 (SiCH₂CH₂C), 128.4 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 129.8 (*C*-4, C₆H₅), 134.3 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 136.3 (*C*-1, C₆H₅), 214.1 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -6.7$.

HRMS (ESI) für [C₁₄H₂₀OSi]⁺

Ber. 232.1283 *m/z*

Gef. 232.1303 *m/z*

4-(4-Methoxyphenyl)-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on (**4**)

Zu einer Lösung von **90** (9.00 g, 38.7 mmol) in *n*-Heptan (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (11.0 g, 45.1 mmol des 9-BBN-Dimer) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (3.24 g, 42.6 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 10 min tropfenweise mit Methanol (8 ml) versetzt. Nachdem sich die erhaltene

Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 40 °C entfernt, und der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran (100 ml) aufgenommen. Die resultierende Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren in einer Portion mit 1,1-Dichlordimethylether (6.68 g, 58.1 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wurde eine 1 M Lithium-*tert*-butanolat-Lösung in Tetrahydrofuran (194 ml Lösung, 194 mmol LiOtBu) bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 30 min getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und eine weitere h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Rühren nacheinander mit Ethanol (50 ml), Wasser (50 ml) und Natriumhydroxid (4.65 g, 116 mmol) versetzt. Das resultierende Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 30 min tropfenweise mit einer 35%igen (w/w) wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (34 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Wasser (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 340 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [8:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 142–144 °C/0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 71% (7.21 g, 27.5 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.82$ – 0.89 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.93 – 0.99 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.11 – 1.19 und 1.21 – 1.29 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 1.34 – 1.44 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.45 – 2.58 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.81 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.93 – 6.95 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.48 – 7.50 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 8.5$ (SiCH₂CH₂C), 16.4 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.7 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 38.2 (SiCH₂CH₂C), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 126.8 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 135.7 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 161.2 (*C*-4, C₆H₄OCH₃), 214.3 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -7.1$.

HRMS (ESI) für [C₁₅H₂₂O₂Si + H]⁺ Ber. 263.1467 *m/z*
 Gef. 263.1484 *m/z*

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on (5)

Zu einer Lösung von **91** (20.0 g, 76.2 mmol) in *n*-Heptan (300 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (20.4 g, 83.6 mmol des 9-BBN-Dimer) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (6.41 g, 84.4 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 30 min tropfenweise mit Methanol (14 ml) versetzt. Nachdem sich die erhaltene Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 40 °C entfernt, und der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran (200 ml) aufgenommen. Die resultierende Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren in einer Portion mit 1,1-Dichlordimethylether (13.2 g, 115 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 1 M Lithium-*tert*-butanolat-Lösung in Tetrahydrofuran (380 ml Lösung, 380 mmol LiOtBu) getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und eine weitere h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Rühren nacheinander mit Ethanol (100 ml), Wasser (100 ml) und Natriumhydroxid (8.18 g, 205 mmol) versetzt. Das resultierende Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 30 min tropfenweise mit einer 35%igen (w/w) wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (82 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Wasser (300 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 340 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [8:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 156–158 °C/0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 83% (18.6 g, 63.6 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.85\text{--}0.90$ (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), $0.90\text{--}0.95$ (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), $1.14\text{--}1.22$ und $1.32\text{--}1.38$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), $1.38\text{--}1.46$ (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), $2.47\text{--}2.53$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.75 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.52

(d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 7.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1 H; *H*-4, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$). — ^{13}C -NMR (125.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.9$ (SiCH₂CH₂C), 17.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.0 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 38.7 (SiCH₂CH₂C), 55.5 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 103.7 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 110.8 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 132.3 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 166.1 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 215.7 (SiCH₂CH₂C). — ^{29}Si -NMR (99.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -7.6$.
 HRMS (ESI) für $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si} + \text{H}]^+$ Ber. 293.1573 *m/z*
 Gef. 293.1584 *m/z*

4-Propyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-on (6)

Zu einer Lösung von **92** (16.0 g, 54.7 mmol) in *n*-Heptan (300 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (14.6 g, 59.8 mmol des 9-BBN-Dimer) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zu der resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4.58 g, 60.3 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 20 min tropfenweise mit Methanol (10 ml) versetzt. Nachdem sich die erhaltene Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 40 °C entfernt, und der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran (100 ml) aufgenommen. Die resultierende Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren in einer Portion mit 1,1-Dichlordimethylether (9.42 g, 81.9 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 1 M Lithium-*tert*-butanolat-Lösung in Tetrahydrofuran (274 ml Lösung, 274 mmol LiOtBu) getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und eine weitere h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Rühren nacheinander mit Ethanol (70 ml), Wasser (70 ml) und Natriumhydroxid (5.55 g, 139 mmol) versetzt. Das resultierende Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 30 min tropfenweise mit einer 35%igen (w/w) wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (60 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Wasser (250 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 120 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der

Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 340 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat/Triethylamin [80:20:5 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 189–190 °C/0.3 mbar) unterworfen. Ausbeute: 61% (10.8 g, 33.5 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.82\text{--}0.87$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.90\text{--}0.95$ (m, 3 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.10\text{--}1.18$ und $1.31\text{--}1.39$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.34\text{--}1.42$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $2.46\text{--}2.51$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.73 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.81 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 6.09 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 11.0$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 17.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.0 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 38.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 55.4 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 55.6 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.6 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 102.1 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 164.1 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 167.0 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 215.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -8.3$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Si} + \text{H}]^+$ Ber. 323.1679 *m/z*
 Gef. 323.1665 *m/z*

4-Phenyl-4-propyl-4-silacyclohexan-1-onoxim (7)

Zu einer Lösung von **3** (1.00 g, 4.30 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (40 ml) und Wasser (40 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (1.37 g, 12.9 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (598 mg, 8.61 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (300 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [8:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 1 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 70% (745 mg, 3.01 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.81\text{--}0.86$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.92\text{--}0.97$ (m, 3 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.99\text{--}1.07$ und $1.11\text{--}1.21$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.33\text{--}1.42$ (m, 2 H;

SiCH₂CH₂CH₃), 2.38–2.58 und 2.79–2.87 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 7.35–7.41 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.40–7.43 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.52–7.58 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅), 8.3 (br. s, 1 H; *OH*). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.90 und 7.91 (SiCH₂CH₂C), 16.4 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.7 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.4 (SiCH₂CH₂CH₃), 21.4 und 29.2 (SiCH₂CH₂C), 128.3 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 129.6 (*C*-4, C₆H₅), 134.3 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 136.9 (*C*-1, C₆H₅), 163.4 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –5.8.

C ₁₄ H ₂₁ NOSi (247.41)	Ber.	C 67.97	H 8.59	N 5.66
	Gef.	C 67.90	H 8.70	N 5.81

4-(4-Methoxyphenyl)-4-propyl-4-silacyclohexan-1-onoxim (8)

Zu einer Lösung von **4** (1.00 g, 3.81 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (40 ml) und Wasser (40 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (1.21 g, 11.4 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (530 mg, 7.63 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (300 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [8:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 1 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 73% (772 mg, 2.78 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.78–0.83 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.92–0.96 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.96–1.04 und 1.06–1.17 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 1.32–1.41 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.36–2.57 und 2.77–2.85 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.88 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.91–6.95 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.44–7.49 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 8.0 (br. s, 1 H; *OH*). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.1 und 10.1 (SiCH₂CH₂C), 16.5 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.7 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.4 (SiCH₂CH₂CH₃), 21.4 und 29.2 (SiCH₂CH₂C), 55.3 (C₆H₄OCH₃), 114.1 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 127.4 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 135.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 161.1 (*C*-4, C₆H₄OCH₃), 163.5 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –6.2.

C ₁₅ H ₂₃ NO ₂ Si (277.44)	Ber.	C 64.94	H 8.36	N 5.05
	Gef.	C 65.20	H 8.57	N 5.29

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-propyl-4-silacyclohexan-1-onoxim (9)

Zu einer Lösung von **5** (1.00 g, 3.42 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (40 ml) und Wasser (40 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (1.09 g, 10.3 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (475 mg, 6.84 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (300 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [8:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 1 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 67% (708 mg, 2.30 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.80–0.85 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.89–0.93 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.01–1.10 und 1.18–1.26 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 1.26–1.38 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.34–2.47 und 2.59–2.74 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.74 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.50 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.28 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 8.1 (br. s, 1 H; OH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.2 und 12.6 (SiCH₂CH₂C), 17.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.0 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 21.8 und 29.4 (SiCH₂CH₂C), 55.5 (C₆H₃(OCH₃)₂), 103.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 111.4 (*C*-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 132.1 (*C*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 164.7 (SiCH₂CH₂C), 166.0 (*C*-2/*C*-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –6.6.

C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ Si (307.46)	Ber.	C 62.50	H 8.20	N 4.56
	Gef.	C 62.71	H 8.09	N 4.49

4-Propyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-onoxim (10)

Zu einer Lösung von **6** (1.00 g, 3.10 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (40 ml) und Wasser (40 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (986 mg, 9.30 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (431 mg, 6.20 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (300 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert und

verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel^[57] mit *n*-Hexan/Ethylacetat [8:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 1 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 34% (354 mg, 1.05 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.76–0.82 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.88–0.93 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.97–1.06 und 1.15–1.24 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 1.26–1.37 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.33–2.46 und 2.59–2.72 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.72 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.80 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.08 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 8.0 (br. s, 1 H; OH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.3 und 12.7 (SiCH₂CH₂C), 17.2 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.0 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 21.8 und 29.5 (SiCH₂CH₂C), 55.4 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.5 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.6 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 102.7 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.9 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.7 (SiCH₂CH₂C), 167.0 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.2.

C ₁₇ H ₂₇ NO ₄ Si (337.49)	Ber.	C 60.50	H 8.06	N 4.15
	Gef.	C 60.36	H 8.43	N 3.86

4-Phenyl-4-propyl-1,4-azasilepan-7-on (**11**)

Zu einer Lösung von **7** (2.11 g, 8.53 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (120 ml) und Wasser (120 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (950 mg, 8.96 mmol) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (3.02 g, 17.1 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 24 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (120 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (60 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 100 g) mit Dichlormethan/Methanol [97:3 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, und unter vermindertem Druck vom

Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar , 2 h) getrocknet. Ausbeute: 70% (1.48 g , 5.98 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz , CDCl_3): $\delta = 0.74\text{--}0.80$ (m, 2H ; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.88\text{--}0.93$ (m, 3H ; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.99\text{--}1.13$ (m, 2H ; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.17\text{--}1.28$ (m, 2H ; $(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N})$), $1.26\text{--}1.35$ (m, 2H ; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $2.51\text{--}2.59$ (m, 2H ; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $3.34\text{--}3.45$ (m, 2H ; $(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N})$), 6.3 (br. s, 1H ; NH), $7.33\text{--}7.38$ (m, 2H ; H-3/H-5 , C_6H_5), $7.36\text{--}7.39$ (m, 1H ; H-4 , C_6H_5), $7.45\text{--}7.51$ (m, 2H ; H-2/H-6 , C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz , CDCl_3): $\delta = 7.4$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 14.4 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 17.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.2 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 38.4 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 128.1 (C-3/C-5 , C_6H_5), 129.4 (C-4 , C_6H_5), 133.9 (C-2/C-6 , C_6H_5), 135.7 (C-1 , C_6H_5), 178.4 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz , CDCl_3): $\delta = -4.6$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NOSi} + \text{H}]^+$ Ber. 248.1471 m/z
 Gef. 248.1482 m/z

4-(4-Methoxyphenyl)-4-propyl-1,4-azasilepan-7-on (12)

Zu einer Lösung von **8** (2.11 g , 7.61 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (100 ml) und Wasser (100 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (848 mg , 8.00 mmol) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (2.68 g , 15.2 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt hatte, wurde sie 24 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan ($3 \times 50\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 100 g) mit Dichlormethan/Methanol [$97:3$ (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230\text{ nm}$) wurden vereinigt, und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan/Ethylacetat [$9:1$ (v/v)] kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar , 2 h) getrocknet. Ausbeute: 73% (1.54 g , 5.55 mmol) eines farblosen

kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.70\text{--}0.77$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.87\text{--}0.92$ (m, 3 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.96\text{--}1.10$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.13\text{--}1.25$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), $1.25\text{--}1.34$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $2.49\text{--}2.58$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $3.32\text{--}3.44$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.79 (s, 3 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 6.4 (br. s, 1 H; NH), $6.88\text{--}6.93$ (m, 2 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), $7.37\text{--}7.42$ (m, 2 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 14.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 16.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 17.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.2 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 38.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 55.0 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 113.9 ($\text{C-}2/\text{C-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 126.3 ($\text{C-}1$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 135.3 ($\text{C-}3/\text{C-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 160.7 ($\text{C-}4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 178.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.9$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si} + \text{H}]^+$ Ber. 278.1576 m/z
 Gef. 278.1580 m/z

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-propyl-1,4-azasilepan-7-on (13)

Zu einer Lösung von **9** (2.20 g, 7.16 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (100 ml) und Wasser (100 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (797 mg, 7.52 mmol) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (2.53 g, 14.3 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 24 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 100 g) mit Dichlormethan/Methanol [97:3 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 66% (1.45 g, 4.72 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80\text{--}0.86$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.87\text{--}0.92$ (m, 3 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.00\text{--}1.15$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.25\text{--}1.34$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), $1.33\text{--}1.42$

(m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.50–2.63 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.36–3.50 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.73 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.0 (br. s, 1 H; NH), 6.48 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; H-3/H-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.28 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; H-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 10.0 (SiCH₂CH₂C), 16.8 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.2 (SiCH₂CH₂N), 17.5 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 28.9 (SiCH₂CH₂C), 39.1 (SiCH₂CH₂N), 55.1 (C₆H₃(OCH₃)₂), 103.4 (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 110.7 (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 132.0 (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 165.5 (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂), 179.2 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ = –5.0.

HRMS (ESI) für [C₁₆H₂₅NO₃Si + H]⁺ Ber. 308.1676 *m/z*

Gef. 308.1690 *m/z*

4-Propyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-1,4-azasilapan-7-on (**14**)

Zu einer Lösung von **10** (2.21 g, 6.55 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (100 ml) und Wasser (100 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (729 mg, 6.88 mmol) gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (2.31 g, 13.1 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 24 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 100 g) mit Dichlormethan/Methanol/Triethylamin [97:3:5 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 41% (903 mg, 2.68 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, C₆D₆): δ = 0.99–1.04 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.05–1.08 und 1.28–1.37 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.09–1.14 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.34–1.42 und 1.62–1.70 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.48–1.58 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.68–2.76 und 2.79–2.87 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.09–3.24 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.31 (s, 6 H; *o*-OCH₃,

$C_6H_2(OCH_3)_3$, 3.48 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $C_6H_2(OCH_3)_3$), 6.10 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 6.6 (br. s, 1 H; *NH*). — ^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 10.7 ($SiCH_2CH_2C$), 17.75 ($SiCH_2CH_2CH_3$), 17.76 ($SiCH_2CH_2N$), 18.0 ($SiCH_2CH_2CH_3$), 18.6 ($SiCH_2CH_2CH_3$), 29.5 ($SiCH_2CH_2C$), 38.8 ($SiCH_2CH_2N$), 54.5 (*o*- OCH_3 , $C_6H_2(OCH_3)_3$), 54.7 (*p*- OCH_3 , $C_6H_2(OCH_3)_3$), 90.8 (*C*-3/*C*-5, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 102.8 (*C*-1, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 164.1 (*C*-4, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 166.9 (*C*-2/*C*-6, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 177.9 ($SiCH_2CH_2C$). — ^{29}Si -NMR (99.3 MHz, C_6D_6): δ = -5.5.

HRMS (ESI) für $[C_{17}H_{27}NO_4Si + Na]^+$ Ber. 360.1607 *m/z*

Gef. 360.1592 *m/z*

4-Phenyl-4-propyl-1,4-azasilepanhydrochlorid (15·HCl)

Zu einer Lösung von **11** (502 mg, 2.03 mmol) in Diethylether (40 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 1 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (4.06 ml Lösung, 4.06 mmol $LiAlH_4$) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 15 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Diethylether (40 ml) und Wasser (40 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 25 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat/Triethylamin [95:5 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Diethylether (10 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min mit einer 2.0 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (2.00 ml Lösung, 4.00 mmol HCl) versetzt, und das Reaktionsgemisch wurde dann 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (2300 g, 20 °C, 5 min) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Aceton kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und im Vakuum getrocknet (20 °C, 0.01 mbar, 4 h). Ausbeute: 61% (331 mg, 1.23 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — 1H -NMR (500.0 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.79–0.85 (m, 2 H; $SiCH_2CH_2CH_3$), 0.87–0.93 (m, 3 H; $SiCH_2CH_2CH_3$), 1.14–1.27 (m, 2 H; $SiCH_2CH_2CH_2N$), 1.25–1.36 (m, 2 H; $SiCH_2CH_2CH_3$), 1.42–1.50 (m, 2 H; $SiCH_2CH_2N$), 1.99–2.20 (m, 2 H;

SiCH₂CH₂CH₂N), 2.94–3.03 und 3.25–3.34 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₂N), 3.06–3.16 und 3.42–3.52 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 7.33–7.37 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.34–7.38 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.44–7.50 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅) 9.4 und 9.7 (br. s, 2 H; NH₂). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 10.1 (SiCH₂CH₂CH₂N), 10.3 (SiCH₂CH₂N), 16.6 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 20.3 (SiCH₂CH₂CH₂N), 43.4 (SiCH₂CH₂N), 49.2 (SiCH₂CH₂CH₂N), 128.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 129.6 (*C*-4, C₆H₅), 133.8 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 135.4 (*C*-1, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ = 0.0.

HRMS (ESI) für [C₁₄H₂₄ClNSi – Cl]⁺ Ber. 234.1678 *m/z*

Gef. 234.1686 *m/z*

4-(4-Methoxyphenyl)-4-propyl-1,4-azasilepan (**16**)

Zu einer Lösung von **12** (690 mg, 2.49 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 1 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (4.97 ml Lösung, 4.97 mmol LiAlH₄) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 15 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Diethylether (50 ml) und Wasser (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 50 g) mit Ethylacetat/Triethylamin [95:5 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 125–126 °C/0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 80% (521 mg, 1.98 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.0 MHz, C₆D₆): δ = 0.97–1.04 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.01–1.07 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₂N), 1.10–1.17 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.2 (br. s, 1 H; NH), 1.20–1.37 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.50–1.60 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.74–1.85 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₂N), 2.62–2.75 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₂N), 2.85–2.96 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.48 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 7.01–7.06 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.63–7.68 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 12.4 (SiCH₂CH₂CH₂N), 17.2 (SiCH₂CH₂N), 18.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.5 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.8 (SiCH₂CH₂CH₃), 27.7 (SiCH₂CH₂CH₂N), 46.0 (SiCH₂CH₂N), 52.1 (SiCH₂CH₂CH₂N), 54.5 (C₆H₄OCH₃), 113.9 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 130.7 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 135.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 160.7 (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.0.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NOSi} + \text{H}]^+$ Ber. 264.1784 m/z

Gef. 264.1801 m/z

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-propyl-1,4-azasilepan (17)

Zu einer Lösung von **13** (468 mg, 1.52 mmol) in Diethylether (30 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 1 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (3.04 ml Lösung, 3.04 mmol LiAlH_4) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 15 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Diethylether (30 ml) und Wasser (30 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3×20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat/Triethylamin [95:5 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 128–129 °C/0.01 mbar) unterworfen. Ausbeute: 78% (348 mg, 1.19 mmol) eines farblosen Öls. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.13$ – 1.18 und 1.54 – 1.60 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.15 – 1.19 (m, 3 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19 – 1.22 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.2 (br. s, 1 H; NH), 1.40 – 1.47 und 1.73 – 1.80 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.64 – 1.72 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.86 – 2.04 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.77 – 2.83 und 2.87 – 2.94 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.08 – 3.20 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.45 (s, 6 H; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 6.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H; $H-3/H-5$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 7.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1 H; $H-4$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.0$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 18.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 18.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.2 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 46.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 51.7 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 54.7 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 103.8 ($C-3/C-5$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 114.6 ($C-1$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 131.1 ($C-4$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 165.6 ($C-2/C-6$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.3$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si} + \text{H}]^+$ Ber. 294.1889 m/z

Gef. 294.1872 m/z

4-Propyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-1,4-azasilepan (18)

Zu einer Lösung von **14** (590 mg, 1.75 mmol) in Diethylether (40 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 1 M Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran

(3.50 ml Lösung, 3.50 mmol LiAlH₄) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 15 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Diethylether (40 ml) und Wasser (40 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 25 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat/Triethylamin [95:5 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 55% (311 mg, 961 μmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.0 MHz, C₆D₆): δ = 1.14–1.20 und 1.54–1.60 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₂N), 1.18–1.22 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.19–1.23 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.39–1.48 und 1.73–1.80 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.5 (br. s, 1 H; NH), 1.66–1.77 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.77–2.07 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₂N), 2.83–2.89 und 2.92–2.99 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₂N), 3.12–3.35 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.42 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.51 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.17 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 15.1 (SiCH₂CH₂CH₂N), 18.6 (SiCH₂CH₂N), 18.9 (SiCH₂CH₂CH₃), 19.6 (SiCH₂CH₂CH₃), 20.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 28.2 (SiCH₂CH₂CH₂N), 46.3 (SiCH₂CH₂N), 51.8 (SiCH₂CH₂CH₂N), 54.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃ und *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 105.7 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.5 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.6 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ = -0.7.

HRMS (ESI) für [C₁₇H₂₉NO₃Si + H]⁺ Ber. 324.1990 *m/z*

Gef. 324.1985 *m/z*

2-Brom-4-phenyl-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on (**19**)

Zu einer Lösung von **3** (990 mg, 4.26 mmol) in Diethylether (100 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (609 mg, 2.13 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei 20 °C gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen und das Filtrat mit Diethylether (50 ml) und Wasser (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der

Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 46% (611 mg, 1.96 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:1.7); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = 0.86–0.91^A und 0.92–0.94^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.96–0.98^A und 1.01–1.03^B (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.24–1.30^A und 1.38–1.41^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.33–1.36^A und 1.46–1.51^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.79–1.86^B, 1.84–1.92^A, 2.06–2.11^A und 2.16–2.22^B (m, 2 H; SiCH₂CH(Br)C), 2.55–2.63^A, 2.67–2.75^B, 2.81–2.86^A und 2.84–2.89^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 4.86–4.92^A und 5.00–5.05^B (m, 1 H; SiCH₂CH(Br)C), 7.36–7.41^B und 7.38–7.42^A (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.39–7.47^B und 7.43–7.48^A (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.50–7.53^B und 7.58–7.63^A (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:1.7); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = 9.1^B und 9.5^A (SiCH₂CH₂C), 15.5^B und 16.7^A (SiCH₂CH₂CH₃), 17.4^A und 17.6^B (SiCH₂CH₂CH₃), 18.1^A und 18.3^B (SiCH₂CH₂CH₃), 24.1^B und 24.7^A (SiCH₂CH(Br)C), 36.3^B und 36.7^A (SiCH₂CH₂C), 56.1^B und 56.3^A (SiCH₂CH(Br)C), 128.5^B und 128.7^A (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 130.2^B und 130.3^A (*C*-4, C₆H₅), 134.17^B und 134.19^A (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 134.3^A und 134.7^B (*C*-1, C₆H₅), 204.1^B und 204.2^A (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:1.7); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = –6.5^B und –5.5^A.

C₁₄H₁₉BrOSi (311.29) Ber. C 54.02 H 6.15

Gef. C 53.96 H 6.22

Verbindung **19** wurde zudem in der Synthese von **40** als Zwischenprodukt erhalten und ohne weitere Reinigung und Charakterisierung zu **40** umgesetzt.

2-Brom-4-(4-methoxyphenyl)-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on (**20**)

Zu einer Lösung von **4** (300 mg, 1.14 mmol) in Diethylether (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (163 mg, 570 μmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei 20 °C gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen und das Filtrat mit Diethylether (20 ml) und

Wasser (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 41% (160 mg, 469 µmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:3.8); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = 0.82–0.87^A und 0.95–1.00^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.90–0.95^A und 0.98–1.02^B (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.21–1.29^A und 1.31–1.38^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.30–1.36^A und 1.40–1.47^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.76–1.83^B, 1.81–1.88^A, 2.02–2.08^A und 2.12–2.19^B (m, 2 H; SiCH₂CH(Br)C), 2.54–2.62^A, 2.66–2.73^B, 2.79–2.85^A und 2.81–2.86^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.80^B und 3.82^A (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 4.86–4.91^A und 5.00–5.05^B (m, 1 H; SiCH₂CH(Br)C), 6.91–6.95^B und 6.97–7.00^A (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.41–7.45^B und 7.51–7.54^A (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:3.8); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = 9.4^B und 9.7^A (SiCH₂CH₂C), 15.6^B und 16.9^A (SiCH₂CH₂CH₃), 17.4^A und 17.7^B (SiCH₂CH₂CH₃), 18.1^A und 18.3^B (SiCH₂CH₂CH₃), 24.4^B und 25.1^A (SiCH₂CH(Br)C), 36.4^B und 36.8^A (SiCH₂CH₂C), 55.40^B und 55.44^A (C₆H₄OCH₃), 56.3^B und 56.5^A (SiCH₂CH(Br)C), 114.2^B und 114.5^A (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 124.7^A und 125.1^B (C-1, C₆H₄OCH₃), 135.69^B und 135.70^A (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 161.5^B und 161.6^A (C-4, C₆H₄OCH₃), 204.2^B und 204.3^A (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:3.8); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = –6.9^B und –5.8^A.

C ₁₅ H ₂₁ BrO ₂ Si (341.32)	Ber.	C 52.78	H 6.20
	Gef.	C 52.89	H 5.98

Verbindung **20** wurde zudem in der Synthese von **41** als Zwischenprodukt erhalten und ohne weitere Reinigung und Charakterisierung zu **41** umgesetzt.

2-Brom-4-(2,6-dimethoxyphenyl)-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on (21)

Zu einer Lösung von **5** (1.00 g, 3.42 mmol) in Diethylether (100 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (489 mg, 1.71 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei 20 °C gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen und das Filtrat mit Diethylether (50 ml) und Wasser (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [9:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 53% (675 mg, 1.82 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = 0.85–0.90^A und 0.92–0.96^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.88–0.92^A und 0.93–0.98^B (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.12–1.21^A und 1.34–1.43^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.27–1.42^A und 1.46–1.58^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.66–1.73^A, 1.90–1.98^B, 2.21–2.27^B und 2.38–2.44^A (m, 2 H; SiCH₂CH(Br)C), 2.57–2.64^A, 2.62–2.70^B, 2.72–2.79^A und 2.75–2.84^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.74^B und 3.79^A (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 5.02–5.08^B und 5.10–5.16^A (m, 1 H; SiCH₂CH(Br)C), 6.50^B und 6.55^A (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.32^B und 7.36^A (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = 12.1^B und 12.3^A (SiCH₂CH₂C), 16.5^B und 17.3^A (SiCH₂CH₂CH₃), 17.8^A und 17.9^B (SiCH₂CH₂CH₃), 18.1^A und 18.2^B (SiCH₂CH₂CH₃), 27.1^B und 27.8^A (SiCH₂CH(Br)C), 37.1^B und 37.3^A (SiCH₂CH₂C), 55.5^B und 55.6^A (C₆H₃(OCH₃)₂), 58.2^B und 58.5^A (SiCH₂CH(Br)C), 103.7^B und 103.8^A (*C*-3/*C*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 108.9^A und 109.5^B (*C*-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 132.8^B und 132.9^A (*C*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 165.7^B und 166.0^A (*C*-2/*C*-6, C₆H₃(OCH₃)₂), 205.1^B und 205.4^A (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂, Daten für zwei Diastereomere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch A, die des Nebenisomers durch B gekennzeichnet): δ = -7.1^B und -6.5^A.

C₁₆H₂₃BrO₃Si (371.35) Ber. C 51.75 H 6.24

Gef. C 51.68 H 6.40

Verbindung **21** wurde zudem in der Synthese von **42** als Zwischenprodukt erhalten und ohne weitere Reinigung und Charakterisierung zu **42** umgesetzt.

4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-1,4-azasilolan-7-on (23)

Zu einer Lösung von **30** (500 mg, 2.13 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (10 ml) und Wasser (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (677 mg, 6.39 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (296 mg, 4.26 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Dichlormethan (50 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (25 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand [4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-onoxim; nicht weiter gereinigt] wurde in einer Mischung aus Acetonitril (20 ml) und Wasser (20 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (848 mg, 8.00 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (707 mg, 4.00 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 24 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (50 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (25 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol [97:3 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum (20 °C, 0.005 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 56% (297 mg, 1.19 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.30 (s, 3 H; SiCH₃), 0.91–1.07 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.08–1.24 (m, 2 H; (SiCH₂CH₂N), 2.45–2.61 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.32–3.51

(m, 2 H; (SiCH₂CH₂N), 3.80 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.2 (br. s, 1 H; NH), 6.88–6.96 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃), 7.40–7.48 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (75.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = −3.3 (SiCH₃), 9.9 (SiCH₂CH₂C), 16.8 (SiCH₂CH₂N), 28.8 (SiCH₂CH₂C), 38.6 (SiCH₂CH₂N), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.1 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 128.0 (C-1, C₆H₄OCH₃), 135.5 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 161.1 (C-4, C₆H₄OCH₃), 178.2 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = −5.7.

C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ Si (249.38)	Ber.	C 62.61	H 7.68	N 5.62
	Gef.	C 62.77	H 7.86	N 5.74

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-1,4-azasilapan-7-on (24)

Zu einer Lösung von **31** (500 mg, 1.89 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (20 ml) und Wasser (12 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (572 mg, 5.40 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (263 mg, 3.78 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 3 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Dichlormethan (50 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand [4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-onoxim; nicht weiter gereinigt] wurde in einer Mischung aus Acetonitril (20 ml) und Wasser (20 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (759 mg, 7.16 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (632 mg, 3.58 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 16 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol [97:3 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert

(langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.005 mbar , 1 h) getrocknet. Ausbeute: 49% (258 mg , $923\text{ }\mu\text{mol}$) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz , CD_2Cl_2): $\delta = 0.32$ (s, 3 H; SiCH_3), $0.97\text{--}1.11$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.24\text{--}1.38$ (m, 2 H; ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), $2.46\text{--}2.57$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $3.34\text{--}3.50$ (m, 2 H; ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.74 (s, 6 H; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 6.0 (br. s, 1 H; NH), 6.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, 2 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 7.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$, 1 H; $H\text{-}4$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz , CD_2Cl_2): $\delta = -2.5$ (SiCH_3), 10.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 17.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 29.2 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 38.9 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 55.4 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 104.0 ($\text{C-}3/\text{C-}5$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 110.2 ($\text{C-}1$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 132.8 ($\text{C-}4$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 166.0 ($\text{C-}2/\text{C-}6$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 178.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz , CD_2Cl_2): $\delta = -6.5$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ (279.41)	Ber.	C 60.18	H 7.58	N 5.01
	Gef.	C 59.85	H 7.67	N 4.88

4-Methyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-1,4-azasilepan-7-on (25)

Zu einer Lösung von **32** (500 mg , 1.70 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (15 ml) und Wasser (10 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (541 mg , 5.10 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (236 mg , 3.40 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit Dichlormethan (50 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan ($3 \times 20\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand [4-Methyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-onoxim; nicht weiter gereinigt] wurde in einer Mischung aus Acetonitril (20 ml) und Wasser (20 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (689 mg , 6.50 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (572 mg , 3.24 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt hatte, wurde sie 16 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (50 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan ($3 \times 20\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter

vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol/Triethylamin [97:3:5 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.005 mbar , 4 h) getrocknet. Ausbeute: 45% (235 mg, 759 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.38$ (s, 3 H; SiCH_3), 0.85–0.98 und 1.18–1.30 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 1.12–1.23 und 1.49–1.64 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.49–2.77 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.03–3.15 (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.20 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.35 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 5.97 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 7.2 (br. s, 1 H; *NH*). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.4$ (SiCH_3), 12.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 19.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 29.4 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 38.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 54.6 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 54.7 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.8 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 103.6 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 164.2 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 166.9 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 178.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.1$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{Si}$ (309.44)	Ber.	C 58.22	H 7.49	N 4.53
	Gef.	C 57.91	H 7.44	N 4.55

4-Diphenyl-1,4-azasilepan-7-on (**26**)

Zu einer Lösung von **33** (500 mg, 1.88 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (10 ml) und Wasser (6 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (597 mg, 5.63 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (239 mg, 3.44 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit Dichlormethan (50 ml) und Wasser (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan ($3 \times 30\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand [4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-onoxim; nicht weiter gereinigt] wurde in einer Mischung aus Acetonitril (30 ml) und Wasser (30 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (754 mg, 7.11 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (629 mg, 3.56 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

erwärmt hatte, wurde sie 5 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol [97:3 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether/Tetrahydrofuran [2:1 (v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.01 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 66% (350 mg, 1.24 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.38\text{--}1.47$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.43\text{--}1.52$ (m, 2 H; ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), $2.52\text{--}2.65$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $3.40\text{--}3.52$ (m, 2 H; ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.2 (br. s, 1 H; NH), $7.34\text{--}7.40$ (m, 4 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, C_6H_5), $7.38\text{--}7.44$ (m, 2 H; $H\text{-}4$, C_6H_5), $7.50\text{--}7.55$ (m, 4 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.2$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 15.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 28.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 38.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 128.5 ($\text{C-}3/\text{C-}5$, C_6H_5), 130.0 ($\text{C-}4$, C_6H_5), 134.8 ($\text{C-}2/\text{C-}6$, C_6H_5), 135.3 ($\text{C-}1$, C_6H_5), 177.9 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -9.9$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (281.43)	Ber.	C 72.55	H 6.80	N 4.98
	Gef.	C 72.31	H 7.02	N 5.10

4-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-azasilepan-7-on (27)

Zu einer Lösung von **34** (2.10 g, 7.08 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (100 ml) und Wasser (60 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (2.25 g, 21.2 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (987 mg, 14.2 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit Dichlormethan (200 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand [4-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-onoxim; nicht weiter gereinigt] wurde in einer Mischung aus Acetonitril (100 ml) und Wasser (100 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (2.86 g,

27.0 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 15 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (2.38 g, 13.5 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 24 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (200 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol [97:3 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum (20 °C, 0.005 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 82% (1.81 g, 5.81 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.37–1.43 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.40–1.45 (m, 2 H; (SiCH₂CH₂N), 2.53–2.61 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.41–3.49 (m, 2 H; (SiCH₂CH₂N), 3.80 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.2 (br. s, 1 H; NH),), 6.90–6.97 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃), 7.34–7.39 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.37–7.41 (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.42–7.47 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃), 7.49–7.54 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.4 (SiCH₂CH₂C), 15.3 (SiCH₂CH₂N), 28.9 (SiCH₂CH₂C), 38.5 (SiCH₂CH₂N), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.3 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 125.8 (C-1, C₆H₄OCH₃), 128.4 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.9 (C-4, C₆H₅), 134.8 (C-2/C-6, C₆H₅), 135.8 (C-1, C₆H₅), 136.3 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 161.4 (C-4, C₆H₄OCH₃), 178.0 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -10.1.

C ₁₈ H ₂₁ NO ₂ Si (311.46)	Ber.	C 69.42	H 6.80	N 4.50
	Gef.	C 69.04	H 6.98	N 4.66

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-1,4-azasilepan-7-on (28)

Zu einer Lösung von **35** (250 mg, 766 μmol) in einer Mischung aus Acetonitril (5 ml) und Wasser (3 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (244 mg, 2.30 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (106 mg, 1.53 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 8 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Dichlormethan (20 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 10 ml) extrahiert und

verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand [4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-onoxim; nicht weiter gereinigt] wurde in einer Mischung aus Acetonitril (10 ml) und Wasser (10 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (311 mg, 2.93 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (258 mg, 1.46 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 24 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (20 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol [97:3 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum (20 °C, 0.005 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 52% (135 mg, 395 µmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.48–1.54 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.55–1.59 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 2.48–2.60 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.36–3.51 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.67 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.0 (br. s, 1 H; NH), 6.50 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; H-3/H-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.30–7.32 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.32–7.34 (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.33 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; H-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.54–7.58 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.4 (SiCH₂CH₂C), 15.3 (SiCH₂CH₂N), 28.9 (SiCH₂CH₂C), 38.5 (SiCH₂CH₂N), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.3 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 125.8 (C-1, C₆H₄OCH₃), 128.4 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.9 (C-4, C₆H₅), 134.8 (C-2/C-6, C₆H₅), 135.8 (C-1, C₆H₅), 136.3 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 161.4 (C-4, C₆H₄OCH₃), 178.0 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -11.5.

C ₁₉ H ₂₃ NO ₃ Si (341.48)	Ber.	C 66.83	H 6.79	N 4.10
	Gef.	C 66.51	H 6.72	N 3.98

4-Phenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-1,4-azasilapan-7-on (29)

Zu einer Lösung von **36** (500 mg, 1.40 mmol) in einer Mischung aus Acetonitril (10 ml) und Wasser (6 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (445 mg, 4.20 mmol) und Hydroxylaminhydrochlorid (195 mg, 2.81 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Dichlormethan (25 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand [4-Phenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-onoxim; nicht weiter gereinigt] wurde in einer Mischung aus Acetonitril (20 ml) und Wasser (20 ml) aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumcarbonat (572 mg, 5.40 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit Benzolsulfonylchlorid (477 mg, 2.70 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 24 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan (40 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 15 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol/Triethylamin [97:3:5 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 39% (202 mg, 544 µmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.35–1.47 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.59–1.83 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 2.58–2.79 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.10–3.19 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.08 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.44 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 5.94 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 7.09–7.17 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.1 (br. s, 1 H; *NH*), 7.14–7.23 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.53–7.60 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.7 MHz, C₆D₆): δ = 11.0 (SiCH₂CH₂C), 17.9 (SiCH₂CH₂N), 29.4 (SiCH₂CH₂C), 38.6 (SiCH₂CH₂N), 54.6 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 54.7 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 91.0 (*C*-3/*C*-5,

$C_6H_2(OCH_3)_3$, 102.1 (C-1, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 127.9 (C-3/C-5, C_6H_5), 128.8 (C-4, C_6H_5), 134.5 (C-2/C-6, C_6H_5), 139.0 (C-1, C_6H_5), 164.5 (C-4, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 167.1 (C-2/C-6, $C_6H_2(OCH_3)_3$), 178.3 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -11.6$.

$C_{20}H_{25}NO_4Si$ (371.51)	Ber.	C 64.66	H 6.78	N 3.77
	Gef.	C 64.27	H 6.84	N 3.79

4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-on (30)

Verbindung **30** wurde gemäß Lit. [10] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-on (31)

Verbindung **31** wurde gemäß Lit. [10] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4-Methyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-on (32)

Verbindung **32** wurde gemäß Lit. [10] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-on (33)

Verbindung **33** wurde gemäß Lit. [10] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on (34)

Verbindung **34** wurde gemäß Lit. [10] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on (35)

Verbindung **35** wurde gemäß Lit. [10] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4-Phenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-on (36)

Verbindung **36** wurde gemäß Lit. [10] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4-Chlor-4-propyl-1,4-azasilepan-7-on (37)

Methode A:

Chlorwasserstoff wurde bei 20 °C für 15 min in eine Lösung von **12** (70 mg, 252 µmol) in Dichlormethan (5 ml) eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dann 15 min bei 20 °C gerührt, bis die Abspaltung der MOP-Schutzgruppe vollständig war (GC-MS-Kontrolle). Die flüchtigen Bestandteile (inklusive des Großteils des Methoxybenzols) wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch NMR-spektroskopische Analyse in Lösung als Mischung aus **37** und Spuren von Methoxybenzol identifiziert (siehe Anhang B). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.89–0.95 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.96–1.01 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.17–1.22 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.20–1.26 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.41–1.50 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.76–2.85 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.65–3.71 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 9.4 (br. s, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.1 (SiCH₂CH₂C), 16.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.6 (SiCH₂CH₂CH₃), 19.1 (SiCH₂CH₂N), 25.9 (SiCH₂CH₂C), 38.6 (SiCH₂CH₂N), 182.2 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 29.9.

Methode B:

Chlorwasserstoff wurde bei 20 °C für 5 min in eine Lösung von **13** (110 mg, 358 µmol) in Dichlormethan (10 ml) eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde dann 10 min bei 20 °C gerührt, bis die Abspaltung der DMOP-Schutzgruppe vollständig war (GC-MS-Kontrolle). Die flüchtigen Bestandteile (inklusive Teile des 1,3-Dimethoxybenzols) wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch NMR-spektroskopische Analyse in Lösung als Mischung (Verhältnis 1:0.8) aus **37** und 1,3-Dimethoxybenzol identifiziert (siehe Anhang B). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.89–0.94 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.96–1.03 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.16–1.21 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.19–1.25 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.42–1.52 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.76–2.85 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.61–3.68 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.76 (s, 6 H; C₆H₄(OCH₃)₂), 6.43–6.46 (m, 1 H; H-2, C₆H₄(OCH₃)₂), 6.47–6.51 (m, 2 H; H-4/H-6, C₆H₄(OCH₃)₂), 7.14–7.19 (m, 1 H; H-5, C₆H₄(OCH₃)₂), 9.3 (br. s, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.1 (SiCH₂CH₂C), 16.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.5 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.6 (SiCH₂CH₂CH₃), 19.2 (SiCH₂CH₂N), 26.0 (SiCH₂CH₂C), 38.3 (SiCH₂CH₂N), 55.5 (C₆H₄(OCH₃)₂), 100.6 (C-2, C₆H₄(OCH₃)₂), 106.3 (C-4/C-6, C₆H₄(OCH₃)₂), 130.1 (C-5, C₆H₄(OCH₃)₂), 161.3 (C-1/C-3, C₆H₄(OCH₃)₂), 181.6 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 30.1.

Methode C:

Chlorwasserstoff wurde bei 20 °C für 1 min in eine Lösung von **14** (95 mg, 281 µmol) in Dichlormethan (7 ml) eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei 20 °C gerührt, bis die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe vollständig war (GC-MS-Kontrolle). Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch NMR-spektroskopische Analyse in Lösung als äquimolare Mischung aus **37** und 1,3,5-Trimethoxybenzol identifiziert (siehe Anhang B). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.88–0.94 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.97–1.02 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.14–1.19 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.17–1.23 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.42–1.51 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.68–2.80 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.56–3.65 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.75 (s, 9 H; C₆H₃(OCH₃)₃), 6.07 (s, 3 H; C₆H₃(OCH₃)₃), 8.4 (br. s, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.3 (SiCH₂CH₂C), 16.4 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.7 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.0 (SiCH₂CH₂CH₃), 19.3 (SiCH₂CH₂N), 26.6 (SiCH₂CH₂C), 38.2 (SiCH₂CH₂N), 55.6 (C₆H₃(OCH₃)₃), 93.1 (C-2/C-4/C-6, C₆H₃(OCH₃)₃), 162.0 (C-1/C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₃), 180.9 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 29.9.

2-Amino-6-phenyl-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol (40)

Methode A:

Zu einer Lösung von **3** (3.00 g, 12.9 mmol) in Ethanol (50 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in jeweils einer Portion Thioharnstoff (2.95 g, 38.7 mmol) und Iod (3.93 g, 15.5 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der hochviskose Rückstand wurde mit Dichlormethan (150 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 100 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 76% (2.84 g, 9.84 mmol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CDCl₃): δ = 0.84–0.93 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.90–0.99 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.08–1.20 (m,

2 H; SiCH₂CH₂C), 1.34–1.46 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.98–2.13 (m, 2 H; SiCH₂C=C), 2.70–2.91 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 4.9 (br. s, 2 H; NH₂), 7.29–7.38 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.32–7.40 (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.45–7.54 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 7.6 (SiCH₂CH₂C), 8.0 (SiCH₂CH₂CH₃), 15.4 (SiCH₂C=C), 17.2 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.2 (SiCH₂CH₂CH₃), 24.7 (SiCH₂CH₂C), 117.3 (SiCH₂C=C), 127.9 (C-4, C₆H₅), 129.4 (C-3/C-5, C₆H₅), 133.8 (C-1, C₆H₅), 136.2 (C-2/C-6, C₆H₅), 146.6 (SiCH₂C=C), 164.3 (SCN). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ = –7.4.

HRMS (ESI) für [C₁₅H₂₀N₂SSi + H]⁺ Ber. 289.1195 *m/z*
 Gef. 289.1200 *m/z*

Methode B:

Zu einer Lösung von **3** (300 mg, 1.29 mmol) in Diethylether (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (185 mg, 647 μmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der hochviskose Rückstand [2-Brom-4-phenyl-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on; nicht weiter gereinigt] in Acetonitril (20 ml) aufgenommen. Zu der erhaltenen Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Thioharnstoff (197 mg, 2.58 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann auf 40 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Dichlormethan (20 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 52% (193 mg, 669 μmol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „*Methode A*“ angegebenen Werten überein.

2-Amino-6-(4-methoxyphenyl)-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol (41)

Zu einer Lösung von **4** (500 mg, 1.91 mmol) in Diethylether (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (272 mg, 951 µmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der hochviskose Rückstand [2-Brom-4-(4-methoxyphenyl)-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on (**20**); nicht weiter gereinigt] wurde in Acetonitril (30 ml) aufgenommen. Zu der erhaltenen Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (808 mg, 7.62 mmol) und Thioharnstoff (290 mg, 3.81 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann auf 40 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Dichlormethan (30 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.005 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 54% (331 mg, 1.04 mmol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CDCl₃): δ = 0.81–0.89 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.90–0.99 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.05–1.16 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.34–1.43 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.96–2.07 (m, 2 H; SiCH₂C=C), 2.67–2.92 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.79 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 4.8 (br. s, 2 H; NH₂), 6.87–6.90 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.39–7.41 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 7.8 (SiCH₂CH₂C), 8.2 (SiCH₂CH₂CH₃), 10.6 (SiCH₂C=C), 17.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.2 (SiCH₂CH₂CH₃), 24.7 (SiCH₂CH₂C), 55.0 (C₆H₄OCH₃), 113.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 117.5 (SiCH₂C=C), 126.8 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 135.3 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 146.8 (SiCH₂C=C), 160.7 (*C*-4, C₆H₄OCH₃), 164.2 (SCN). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ = -7.9.

HRMS (ESI) für [C₁₆H₂₂N₂OSSi + H]⁺ Ber. 319.1300 *m/z*

Gef. 319.1305 *m/z*

2-Amino-6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol (42)

Zu einer Lösung von **5** (550 mg, 1.88 mmol) in Diethylether (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (269 mg, 940 µmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der hochviskose Rückstand [2-Brom-4-(2,6-dimethoxyphenyl)-4-propyl-4-silacyclohexan-1-on (**21**); nicht weiter gereinigt] in Acetonitril (30 ml) aufgenommen. Zu der erhaltenen Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (797 mg, 7.52 mmol) und Thioharnstoff (286 mg, 3.76 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann auf 40 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Dichlormethan (20 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 15 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.005 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 52% (340 mg, 975 µmol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.80\text{--}0.85$ (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.85–0.90 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.25–1.32 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.28–1.37 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 2.01–2.24 (m, 2 H; SiCH₂C=C), 2.71–2.80 und 2.82–2.92 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.73 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 4.7 (br. s, 2 H; NH₂), 6.46 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H; H-3/H-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.27 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H; H-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.8$ (SiCH₂CH₂C), 10.4 (SiCH₂CH₂CH₃), 16.3 (SiCH₂C=C), 17.5 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 25.2 (SiCH₂CH₂C), 55.2 (C₆H₃(OCH₃)₂), 103.3 (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 111.0 (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 119.2 (SiCH₂C=C), 131.8 (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 146.2 (SiCH₂C=C), 163.7 (SCN), 165.6 (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): $\delta = -8.5$.

HRMS (ESI) für [C₁₇H₂₄N₂O₂SSi + H]⁺ Ber. 349.1406 *m/z*
 Gef. 349.1403 *m/z*

2-Amino-6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-methyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol (45)

Zu einer Lösung von **31** (960 mg, 3.63 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (520 mg, 1.82 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der hochviskose Rückstand [2-Brom-4-(2,6-dimethoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-on; nicht weiter gereinigt] in Acetonitril (50 ml) aufgenommen. Zu der erhaltenen Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (1.54 g, 14.5 mmol) und Thioharnstoff (553 mg, 7.26 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann auf 40 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Dichlormethan (75 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 100 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 58% (680 mg, 2.12 mmol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.30$ (s, 3 H; SiCH₃), 1.17–1.34 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.99–2.27 (m, 2 H; SiCH₂C=C), 2.67–2.76 und 2.82–2.91 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.75 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 5.0 (br. s, 2 H; NH₂), 6.51 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; H-3/H-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.30 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; H-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -2.9$ (SiCH₃), 11.4 (SiCH₂CH₂C), 11.9 (SiCH₂C=C), 25.5 (SiCH₂CH₂C), 55.5 (C₆H₃(OCH₃)₂), 103.8 (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 111.8 (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 118.8 (SiCH₂C=C), 132.3 (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 146.8 (SiCH₂C=C), 164.2 (SCN), 165.9 (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -9.9$.

HRMS (ESI) für [C₁₅H₂₀N₂O₂SSi + H]⁺ Ber. 321.1093 *m/z*
 Gef. 321.1108 *m/z*

2-Amino-6,6-diphenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol (47)

Methode A:

Zu einer Lösung von **33** (500 mg, 1.88 mmol) in Ethanol (15 ml) wurde bei 20 °C nacheinander unter Rühren in jeweils einer Portion Thioharnstoff (429 mg, 5.63 mmol) und Iod (572 mg, 2.25 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der hochviskose Rückstand mit Dichlormethan (20 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 64% (391 mg, 1.21 mmol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17$ – 1.30 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 2.28 – 2.40 (m, 2 H; SiCH₂C=C), 2.80 – 2.92 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 4.9 (br. s, 2 H; NH₂), 7.27 – 7.41 (m, 4 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.32 – 7.44 (m, 2 H; H-4, C₆H₅), 7.48 – 7.60 (m, 4 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.8$ (SiCH₂CH₂C), 8.7 (SiCH₂C=C), 24.7 (SiCH₂CH₂C), 117.0 (SiCH₂C=C), 128.0 (C-4, C₆H₅), 129.7 (C-3/C-5, C₆H₅), 134.5 (C-1, C₆H₅), 134.8 (C-2/C-6, C₆H₅), 146.9 (SiCH₂C=C), 164.4 (SCN). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): $\delta = -12.9$.

HRMS (ESI) für [C₁₈H₁₈N₂SSi]⁺ Ber. 322.0960 *m/z*

Gef. 322.0961 *m/z*

Methode B:

Zu einer Lösung von **33** (157 mg, 591 μ mol) in Diethylether (15 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (84.6 mg, 296 μ mol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der hochviskose Rückstand [2-Brom-4,4-diphenyl-4-silacyclohexan-1-on; nicht weiter gereinigt] in Ethanol (10 ml) aufgenommen. Zu der erhaltenen Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Thioharnstoff (66.1 mg, 868 μ mol) gegeben und das

Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Dichlormethan (10 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 5 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 53% (101 mg, 313 μ mol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „Methode A“ angegebenen Werten überein.

2-Amino-6-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol (48)

Zu einer Lösung von **34** (485 mg, 1.64 mmol) in Diethylether (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (234 mg, 820 μ mol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der hochviskose Rückstand [2-Brom-4-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on; nicht weiter gereinigt] in Acetonitril (30 ml) aufgenommen. Zu der erhaltenen Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (695 mg, 6.56 mmol) und Thioharnstoff (250 mg, 3.28 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann auf 40 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Dichlormethan (25 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (25 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 43% (247 mg, 701 μ mol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.38$ – 1.44 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 2.31–2.36

(m, 2 H; SiCH₂C=C), 2.79–2.85 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.80 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 4.9 (br. s, 2 H; NH₂), 6.90–6.93 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₄OCH₃), 7.34–7.39 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₅), 7.38–7.41 (m, 1 H, H-4, C₆H₅), 7.43–7.47 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₄OCH₃), 7.51–7.55 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.3 (SiCH₂CH₂C), 9.0 (SiCH₂C=C), 25.1 (SiCH₂CH₂C), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.2 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 117.1 (SiCH₂C=C), 125.8 (C-4, C₆H₅), 128.4 (C-1, C₆H₄OCH₃), 129.7 (C-3/C-5, C₆H₅), 134.7 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 135.8 (C-1, C₆H₅), 136.3 (C-2/C-6, C₆H₅), 147.2 (SiCH₂C=C), 161.4 (C-4, C₆H₄OCH₃), 164.7 (SCN). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = –13.3.

HRMS (ESI) für [C₁₉H₂₀N₂OSSi + H]⁺ Ber. 353.1144 *m/z*

Gef. 353.1148 *m/z*

2-Amino-6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-phenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol (49)

Zu einer Lösung von **35** (655 mg, 2.01 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 5,5-Dibrombarbitursäure (289 mg, 1.01 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Der resultierende Feststoff (Barbitursäure^[54]) wurde abfiltriert und verworfen, das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der hochviskose Rückstand [2-Brom-4-(2,6-dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on; nicht weiter gereinigt] in Acetonitril (50 ml) aufgenommen. Zu der erhaltenen Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren nacheinander in jeweils einer Portion Natriumcarbonat (852 mg, 8.04 mmol) und Thioharnstoff (306 mg, 4.02 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann auf 40 °C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Dichlormethan (40 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 100 g) mit Ethylacetat als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.005 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 45% (346 mg, 904 μmol) eines gelben kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CDCl₃): δ = 1.44–1.63 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 2.41–2.46 (m, 2 H; SiCH₂C=C), 2.67–2.77 und 2.89–2.99 (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 3.70 (s, 6 H;

$C_6H_3(OCH_3)_2$, 4.7 (br. s, 2 H; NH_2), 6.49 (d, $^3J_{HH} = 8.2$ Hz, 2 H; $H-3/H-5$, $C_6H_3(OCH_3)_2$), 7.23–7.28 (m, 2 H; $H-3/H-5$, C_6H_5), 7.28 (t, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1 H; $H-4$, $C_6H_3(OCH_3)_2$), 7.29–7.34 (m, 1 H; $H-4$, C_6H_5), 7.48–7.52 (m, 2 H; $H-2/H-6$, C_6H_5). — ^{13}C -NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.5$ ($SiCH_2CH_2C$), 10.6 ($SiCH_2C=C$), 24.9 ($SiCH_2CH_2C$), 55.3 ($C_6H_3(OCH_3)_2$), 103.6 ($C-3/C-5$, $C_6H_3(OCH_3)_2$), 109.8 ($C-1$, $C_6H_3(OCH_3)_2$), 118.7 ($SiCH_2C=C$), 127.6 ($C-4$, C_6H_5), 128.8 ($C-3/C-5$, C_6H_5), 132.4 ($C-4$, $C_6H_3(OCH_3)_2$), 133.9 ($C-1$, C_6H_5), 137.4 ($C-2/C-6$, C_6H_5), 146.4 ($SiCH_2C=C$), 164.0 (SCN), 165.7 ($C-2/C-6$, $C_6H_3(OCH_3)_2$). — ^{29}Si -NMR (99.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -15.1$.

HRMS (ESI) für $[C_{20}H_{22}N_2O_2SSi + H]^+$ Ber. 383.1249 m/z
Gef. 383.1245 m/z

2-Chlor-4-ethoxy-5-morpholin-N-((6-phenyl-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]-thiazol-2-yl)carbamoyl)benzamid (51)

Zu einer Lösung von **40** (143 mg, 496 μ mol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **73** (200 mg, 494 μ mol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 85% (251 mg, 419 μ mol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — 1H -NMR (500.0 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.87$ – 0.92 (m, 2 H), 0.94 – 0.98 (m, 3 H), 1.13 – 1.26 (m, 2 H), 1.25 – 1.42 (m, 2 H), 1.45 – 1.49 (m, 3 H), 2.09 – 2.23 (m, 2 H), 2.82 – 2.91 (m, 1 H), 2.95 – 3.03 (m, 1 H), 3.04 – 3.11 (m, 4 H), 3.79 – 3.86 (m, 4 H), 4.05 – 4.12 (m, 2 H), 6.84 (s, 1 H), 7.24–7.27 (m, 2 H), 7.31 (s, 1 H), 7.38–7.42 (m, 1 H), 7.46–7.52 (m, 2 H), 9.18 (s, 1 H), 11.5 (br. s, 1 H). — ^{13}C -NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.5$, 7.7, 14.5, 15.4, 17.2, 18.2, 24.7, 50.7, 64.7, 66.8, 114.0, 120.2, 122.4, 123.3, 125.4, 128.0, 129.4, 133.8, 135.9, 140.5, 146.2, 150.1, 153.6, 154.9, 166.6. — ^{29}Si -NMR (99.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -7.4$.

HRMS (ESI) für $[C_{29}H_{35}ClN_4O_4SSi]^+$ Ber. 599.1915 m/z
Gef. 599.1954 m/z

2-Chlor-4-ethoxy-N-((6-(4-methoxyphenyl)-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]-thiazol-2-yl)carbamoyl)-5-morpholinbenzamid (52)

Zu einer Lösung von **41** (157 mg, 493 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **73** (200 mg, 494 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 90% (278 mg, 442 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84\text{--}0.90$ (m, 2 H), 0.91–0.98 (m, 3 H), 1.10–1.21 (m, 2 H), 1.35–1.44 (m, 2 H), 1.42–1.49 (m, 3 H), 2.07–2.19 (m, 2 H), 2.81–2.91 (m, 1 H), 2.93–3.02 (m, 1 H), 3.02–3.10 (m, 4 H), 3.78 (s, 3 H), 3.79–3.86 (m, 4 H), 4.05–4.12 (m, 2 H), 6.83 (s, 1 H), 6.88–6.90 (m, 2 H), 7.29 (s, 1 H), 7.40–7.42 (m, 2 H), 9.17 (s, 1 H), 11.5 (br. s, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.7, 7.9, 14.5, 15.6, 17.3, 18.2, 24.7, 50.7, 55.0, 64.7, 66.8, 113.8, 114.0, 120.2, 122.5, 123.3, 125.3, 126.6, 135.2, 140.5, 146.2, 150.1, 153.5, 154.9, 160.7, 166.4$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.8$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{ClN}_4\text{O}_5\text{SSi}]^+$ Ber. 629.2021 m/z

Gef. 629.2052 m/z

2-Chlor-N-((6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-4-ethoxy-5-morpholinbenzamid (53)

Zu einer Lösung von **42** (69 mg, 198 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **73** (80 mg, 198 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 80% (105 mg, 159 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$

(500.0 MHz, CDCl₃): δ = 0.81–0.86 (m, 2 H), 0.86–0.90 (m, 3 H), 1.29–1.37 (m, 4 H), 1.44–1.49 (m, 3 H), 2.14–2.19 (m, 1 H), 2.31–2.36 (m, 1 H), 2.85–2.93 (m, 1 H), 2.94–3.02 (m, 1 H), 3.05–3.10 (m, 4 H), 3.74 (s, 6 H), 3.82–3.87 (m, 4 H), 4.07–4.13 (m, 2 H), 6.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H), 6.83 (s, 1 H), 7.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1 H), 7.32 (s, 1 H), 8.86 (s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 9.9, 10.0, 14.5, 16.5, 17.6, 18.1, 25.2, 50.7, 55.2, 64.7, 66.9, 103.3, 110.7, 114.0, 120.4, 123.2, 124.2, 125.3, 131.9, 140.6, 145.9, 149.8, 152.9, 155.0, 165.6, 166.1. — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ = –8.5.

HRMS (ESI) für [C₃₀H₃₉ClN₄O₆SSi]⁺ Ber. 659.2126 *m/z*

Gef. 659.2141 *m/z*

2-Chlor-4-ethoxy-N-((6-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]-thiazol-2-yl)carbamoyl)-5-morpholinbenzamid (55)

Zu einer Lösung von **44** (143 mg, 492 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **73** (200 mg, 494 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230$ nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 78% (233 mg, 338 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (s, 3 H), 1.05–1.23 (m, 2 H), 1.43–1.49 (m, 3 H), 2.02–2.09 (m, 1 H), 2.15–2.22 (m, 1 H), 2.92–2.98 (m, 2 H), 3.04–3.10 (m, 4 H), 3.79 (s, 3 H), 3.80–3.86 (m, 4 H), 4.06–4.12 (m, 2 H), 6.84 (s, 1 H), 6.89–6.90 (m, 2 H), 7.31 (s, 1 H), 7.42–7.44 (m, 2 H), 9.10 (s, 1 H), 11.5 (br. s, 1 H). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 4.3, 9.3, 9.4, 14.5, 24.7, 50.7, 55.0, 64.7, 66.8, 113.8, 114.0, 120.2, 122.6, 123.2, 125.3, 127.4, 135.1, 140.5, 146.1, 150.1, 153.7, 154.9, 160.8, 166.4. — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ = –8.4.

HRMS (ESI) für [C₂₈H₃₃ClN₄O₅SSi]⁺ Ber. 601.1708 *m/z*

Gef. 601.1750 *m/z*

2-Chlor-N-((6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-methyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-4-ethoxy-5-morpholinbenzamid (56)

Zu einer Lösung von **45** (158 mg, 493 μmol) in Toluol (20 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **73** (200 mg, 494 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 95% (295 mg, 467 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.32$ (s, 3 H), 1.20–1.29 (m, 1 H), 1.31–1.39 (m, 1 H), 1.42–1.48 (m, 3 H), 2.11–2.18 (m, 1 H), 2.33–2.40 (m, 1 H), 2.81–2.89 (m, 1 H), 2.94–3.02 (m, 1 H), 3.04–3.11 (m, 4 H), 3.76 (s, 6 H), 3.78–3.84 (m, 4 H), 4.07–4.14 (m, 2 H), 6.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.25 (s, 1 H), 7.31 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, 1 H), 9.16 (s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.7, 11.47, 11.53, 14.7, 25.5, 51.1, 55.6, 65.1, 67.2, 103.8, 111.5, 114.5, 120.0, 124.0, 124.2, 125.4, 132.4, 141.1, 146.5, 150.4, 153.1, 155.3, 165.9, 167.3$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -9.9$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{ClN}_4\text{O}_6\text{SSi}]^+$ Ber. 631.1813 m/z
Gef. 631.1838 m/z

2-Chlor-4-ethoxy-5-morpholin-N-((6,6-diphenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]-thiazol-2-yl)carbamoyl)benzamid (58)

Zu einer Lösung von **47** (159 mg, 493 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **73** (200 mg, 494 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 95% (297 mg, 469 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$

(500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.42–1.53 (m, 3 H), 1.49–1.59 (m, 2 H), 2.44–2.55 (m, 2 H), 3.00–3.10 (m, 2 H), 3.06–3.18 (m, 4 H), 3.82–3.93 (m, 4 H), 4.08–4.17 (m, 2 H), 6.89 (s, 1 H), 7.33 (s, 1 H), 7.36–7.45 (m, 4 H), 7.42–7.49 (m, 2 H), 7.53–7.61 (m, 4 H), 9.39 (s, 1 H), 11.6 (br. s, 1 H). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.9, 8.2, 14.5, 24.6, 50.6, 64.6, 66.8, 114.0, 120.0, 122.1, 123.4, 125.4, 128.1, 129.8, 134.47, 134.53, 140.5, 146.4, 150.3, 153.7, 154.8, 166.6. — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = –12.9.

HRMS (ESI) für [C₃₂H₃₃ClN₄O₄SSi]⁺ Ber. 633.1758 *m/z*
Gef. 633.1771 *m/z*

2-Chlor-4-ethoxy-N-((6-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]-thiazol-2-yl)carbamoyl)-5-morpholinbenzamid (59)

Zu einer Lösung von **48** (80 mg, 227 μ mol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **73** (92 mg, 227 μ mol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 76% (114 mg, 172 μ mol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.42–1.46 (m, 3 H), 1.46–1.50 (m, 2 H), 2.42–2.49 (m, 2 H), 2.94–2.99 (m, 2 H), 3.05–3.09 (m, 4 H), 3.78–3.82 (m, 4 H), 3.79 (s, 3 H), 4.07–4.13 (m, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 6.91–6.94 (m, 2 H), 7.27 (s, 1 H), 7.35–7.39 (m, 2 H), 7.38–7.42 (m, 1 H), 7.45–7.49 (m, 2 H), 7.52–7.56 (m, 2 H), 9.03 (s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.4, 8.6, 14.7, 25.2, 51.1, 55.4, 65.1, 67.2, 114.2, 114.5, 120.1, 122.5, 123.7, 125.5, 125.6, 128.4, 130.0, 134.8, 135.6, 136.4, 141.1, 147.0, 150.4, 153.8, 155.4, 161.5, 167.1. — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CDCl₃): δ = –13.3.

HRMS (ESI) für [C₃₃H₃₅ClN₄O₅SSi]⁺ Ber. 663.1864 *m/z*
Gef. 663.1887 *m/z*

2-Chlor-N-((6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-phenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-4-ethoxy-5-morpholinbenzamid (60)

Zu einer Lösung von **49** (104 mg, 272 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **73** (110 mg, 272 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 80% (151 mg, 218 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.42\text{--}1.47$ (m, 3 H), 1.52–1.60 (m, 1 H), 1.62–1.69 (m, 1 H), 2.58–2.62 (m, 2 H), 2.77–2.86 (m, 1 H), 3.00–3.06 (m, 1 H), 3.04–3.10 (m, 4 H), 3.74 (s, 6 H), 3.79–3.82 (m, 4 H), 4.07–4.13 (m, 2 H), 6.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 7.26–7.33 (m, 4 H), 7.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.51–7.55 (m, 2 H), 8.95 (s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.5, 10.9, 14.7, 25.4, 51.1, 55.6, 65.1, 67.2, 104.0, 109.8, 114.5, 120.2, 123.7, 123.9, 125.5, 128.0, 129.3, 132.9, 134.3, 137.7, 141.1, 146.5, 150.3, 153.5, 155.4, 166.1, 167.1$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -15.3$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{ClN}_4\text{O}_6\text{SSi}]^+$ Ber. 693.1970 m/z
Gef. 693.2002 m/z

2-Chlor-4-ethoxy-N-((6-phenyl-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzamid (62)

Zu einer Lösung von **40** (150 mg, 520 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **74** (200 mg, 518 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [3:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 86% (260 mg, 448 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$

(500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.89–0.94 (m, 2 H), 0.96–1.00 (m, 3 H), 1.15–1.27 (m, 2 H), 1.38–1.46 (m, 2 H), 1.44–1.51 (m, 3 H), 2.09–2.22 (m, 2 H), 2.79–2.89 (m, 1 H), 2.94–3.05 (m, 1 H), 4.15–4.26 (m, 2 H), 6.41–6.45 (m, 1 H), 7.12 (s, 1 H), 7.34–7.39 (m, 2 H), 7.36–7.40 (m, 1 H), 7.51–7.56 (m, 2 H), 7.66–7.69 (m, 1 H), 8.18–8.22 (m, 1 H), 8.3 (br. s, 1 H), 9.4 (br. s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.7, 8.0, 14.6, 15.8, 17.6, 18.4, 25.1, 66.1, 107.3, 115.6, 122.7, 125.0, 126.2, 128.3, 129.0, 129.7, 130.5, 131.7, 134.2, 136.5, 140.9, 146.9, 150.7, 152.8, 153.6, 166.8. — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.3.

HRMS (ESI) für [C₂₈H₃₀ClN₅O₃SSi]⁺ Ber. 580.1605 *m/z*

Gef. 580.1606 *m/z*

2-Chlor-4-ethoxy-N-((6-(4-methoxyphenyl)-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]-thiazol-2-yl)carbamoyl)-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzamid (63)

Zu einer Lösung von **41** (165 mg, 518 μ mol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **74** (200 mg, 518 μ mol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [3:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 87% (275 mg, 451 μ mol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.87–0.92 (m, 2 H), 0.95–0.99 (m, 3 H), 1.12–1.23 (m, 2 H), 1.37–1.45 (m, 2 H), 1.45–1.50 (m, 3 H), 2.05–2.19 (m, 2 H), 2.78–2.87 (m, 1 H), 2.92–3.02 (m, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 4.17–4.23 (m, 2 H), 6.42–6.44 (m, 1 H), 6.89–6.93 (m, 2 H), 7.12 (s, 1 H), 7.43–7.47 (m, 2 H), 7.66–7.69 (m, 1 H), 8.19–8.21 (m, 1 H), 8.2 (br. s, 1 H), 9.4 (br. s, 1 H), 11.3 (br. s, 1 H). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.0, 8.2, 14.6, 16.0, 17.7, 18.4, 25.2, 55.3, 66.2, 107.3, 114.1, 115.6, 122.9, 124.9, 126.4, 127.0, 129.1, 130.4, 131.7, 135.7, 140.9, 146.9, 150.5, 152.9, 153.5, 161.2, 166.6. — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.8.

HRMS (ESI) für [C₂₉H₃₂ClN₅O₄SSi]⁺ Ber. 610.1711 *m/z*

Gef. 610.1737 *m/z*

2-Chlor-N-((6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-propyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-4-ethoxy-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzamid (64)

Zu einer Lösung von **42** (99 mg, 284 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **74** (110 mg, 285 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf dann 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [3:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Ethanol/Diethylether [1:1 (v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$) und das kristalline Produkt im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 92% (168 mg, 262 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80\text{--}0.86$ (m, 2 H), $0.86\text{--}0.91$ (m, 3 H), $1.28\text{--}1.37$ (m, 4 H), $1.43\text{--}1.49$ (m, 3 H), $2.09\text{--}2.16$ (m, 1 H), $2.27\text{--}2.34$ (m, 1 H), $2.81\text{--}2.92$ (m, 1 H), $2.93\text{--}3.03$ (m, 1 H), 3.73 (s, 6 H), $4.13\text{--}4.21$ (m, 2 H), $6.37\text{--}6.42$ (m, 1 H), 6.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H), 7.04 (s, 1 H), 7.27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, 1 H), $7.67\text{--}7.68$ (m, 1 H), $8.08\text{--}8.12$ (m, 1 H), 8.2 (br. s, 1 H), 9.2 (br. s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.92, 9.94, 14.4, 16.5, 17.5, 18.2, 25.2, 55.2, 65.6, 103.3, 107.0, 110.7, 115.1, 124.2, 124.5, 126.6, 128.7, 130.2, 131.3, 131.9, 140.7, 145.9, 150.0, 152.6, 152.8, 165.5, 165.7$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.6$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{ClN}_5\text{O}_5\text{SSi}]^+$ Ber. 640.1816 m/z
Gef. 640.1862 m/z

2-Chlor-4-ethoxy-N-((6-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzamid (66)

Zu einer Lösung von **44** (151 mg, 520 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **74** (200 mg, 518 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [3:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem

Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 96% (291 mg, 500 µmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.39 (s, 3 H), 1.06–1.24 (m, 2 H), 1.44–1.49 (m, 3 H), 1.99–2.06 (m, 1 H), 2.12–2.19 (m, 1 H), 2.87–2.99 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 4.15–4.23 (m, 2 H), 6.41–6.45 (m, 1 H), 6.91–6.93 (m, 2 H), 7.11 (s, 1 H), 7.45–7.47 (m, 2 H), 7.67–7.68 (m, 1 H), 8.19–8.21 (m, 1 H), 8.2 (br. s, 1 H), 9.5 (br. s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.1, 9.6, 9.7, 14.6, 25.2, 55.4, 66.1, 107.3, 114.1, 115.6, 122.9, 125.0, 126.3, 127.8, 129.0, 130.5, 131.7, 135.5, 140.9, 146.8, 150.6, 152.8, 153.6, 161.3, 166.7. — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = -8.4.

HRMS (ESI) für [C₂₇H₂₈ClN₅O₄SSi]⁺ Ber. 582.1398 *m/z*

Gef. 582.1412 *m/z*

2-Chlor-N-((6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-methyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-4-ethoxy-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzamid (67)

Zu einer Lösung von **45** (166 mg, 518 µmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **74** (200 mg, 518 µmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [3:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus Ethanol kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und das kristalline Produkt im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 94% (298 mg, 487 µmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.32 (s, 3 H), 1.21–1.28 (m, 1 H), 1.32–1.39 (m, 1 H), 1.45–1.50 (m, 3 H), 2.04–2.15 (m, 1 H), 2.28–2.39 (m, 1 H), 2.81–2.91 (m, 1 H), 2.93–3.03 (m, 1 H), 3.76 (s, 6 H), 4.17–4.23 (m, 2 H), 6.42–6.44 (m, 1 H), 6.52 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H), 7.11 (s, 1 H), 7.31 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H), 7.67–7.68 (m, 1 H), 8.19–8.20 (m, 1 H), 8.2 (br. s, 1 H), 9.5 (br. s, 1 H), 11.3 (br. s, 1 H). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = -2.7, 11.4, 11.5, 14.6, 25.4, 55.6, 66.1, 103.8, 107.2, 111.5, 115.6, 124.2, 125.0, 126.3, 129.0, 130.4, 131.7, 132.4, 140.9, 146.5, 150.5, 152.8, 153.0, 165.9, 166.7. — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.9.

HRMS (ESI) für $[C_{28}H_{30}ClN_5O_5SSi]^+$ Ber. 612.1503 m/z

Gef. 612.1547 m/z

2-Chlor-4-ethoxy-N-((6,6-diphenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)-carbamoyl)-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzamid (69)

Zu einer Lösung von **47** (176 mg, 518 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **74** (200 mg, 518 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [3:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 94% (298 mg, 485 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.42\text{--}1.50$ (m, 3 H), 1.47–1.54 (m, 2 H), 2.42–2.49 (m, 2 H), 2.94–3.01 (m, 2 H), 4.16–4.23 (m, 2 H), 6.41–6.45 (m, 1 H), 7.12 (s, 1 H), 7.34–7.41 (m, 4 H), 7.39–7.44 (m, 2 H), 7.51–7.58 (m, 4 H), 7.66–7.70 (m, 1 H), 8.18–8.22 (m, 1 H), 8.3 (br. s, 1 H), 9.2 (br. s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.2, 8.4, 14.6, 25.1, 66.2, 107.3, 115.6, 122.4, 124.9, 126.3, 128.4, 129.0, 130.1, 130.5, 131.7, 134.8, 135.1, 140.9, 146.9, 150.6, 152.9, 153.8, 166.7$. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -13.0$.

HRMS (ESI) für $[C_{31}H_{28}ClN_5O_3SSi]^+$ Ber. 614.1449 m/z

Gef. 614.1487 m/z

2-Chlor-4-ethoxy-N-((6-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzamid (70)

Zu einer Lösung von **48** (80 mg, 227 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **74** (88 mg, 228 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [3:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, $\lambda = 230 \text{ nm}$) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet.

Ausbeute: 83% (121 mg, 188 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.44–1.48 (m, 3 H), 1.46–1.50 (m, 2 H), 2.39–2.45 (m, 2 H), 2.93–3.00 (m, 2 H), 3.80 (s, 3 H), 4.16–4.22 (m, 2 H), 6.41–6.44 (m, 1 H), 6.90–6.55 (m, 2 H), 7.12 (s, 1 H), 7.34–7.43 (m, 3 H), 7.45–7.47 (m, 2 H), 7.52–7.56 (m, 2 H), 7.67–7.68 (m, 1 H), 8.18–8.21 (m, 1 H), 8.3 (br. s, 1 H), 9.30 (s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.4, 8.6, 14.6, 25.2, 55.4, 66.2, 107.3, 114.2, 115.6, 122.5, 124.8, 125.6, 126.4, 128.4, 129.1, 130.0, 130.5, 131.8, 134.8, 135.6, 136.3, 140.9, 146.9, 150.4, 153.0, 153.8, 161.5, 166.5. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CD_2Cl_2): δ = –13.3.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{SSi}]^+$ Ber. 644.1555 m/z
 Gef. 644.1597 m/z

2-Chlor-N-((6-(2,6-dimethoxyphenyl)-6-phenyl-6-sila-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazol-2-yl)carbamoyl)-4-ethoxy-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzamid (71)

Zu einer Lösung von **49** (100 mg, 261 μmol) in Toluol (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **74** (101 mg, 262 μmol) gegeben, und das erhaltene Reaktionsgemisch wurde dann auf 100 °C erwärmt und 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand durch automatisierte Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Biotage-SNAP-Kartusche, KP-Sil, 25 g) mit *n*-Heptan/Ethylacetat [3:2 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (UV-Detektion, λ = 230 nm) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (40 °C, 0.01 mbar, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 82% (144 mg, 214 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CDCl_3): δ = 1.41–1.46 (m, 3 H), 1.50–1.65 (m, 2 H), 2.44–2.58 (m, 2 H), 2.80–2.90 (m, 1 H), 3.00–3.10 (m, 1 H), 3.70 (s, 6 H), 4.11–4.18 (m, 2 H), 6.37–6.42 (m, 1 H), 6.50 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 2 H), 7.03 (s, 1 H), 7.23–7.28 (m, 3 H), 7.31 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 1 H), 7.46–7.51 (m, 2 H), 7.66–7.69 (m, 1 H), 8.06–8.12 (m, 1 H), 8.2 (br. s, 1 H), 9.2 (br. s, 1 H), 11.4 (br. s, 1 H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 10.3, 10.6, 14.4, 25.0, 55.3, 65.6, 103.6, 107.0, 109.5, 115.1, 123.8, 124.5, 126.5, 127.6, 128.7, 128.9, 130.2, 131.3, 132.5, 133.9, 137.3, 140.7, 146.2, 150.0, 152.6, 153.0, 153.1, 165.7. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CDCl_3): δ = –15.2.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{ClN}_5\text{O}_5\text{SSi}]^+$ Ber. 674.1660 m/z
 Gef. 674.1696 m/z

Phenyl-N-(2-chlor-4-ethoxy-5-morpholinbenzoyl)carbamate (73)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [2j] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Phenyl-N-(2-chlor-4-ethoxy-5-(1H-pyrazol-1-yl)benzoyl)carbamate (74)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [2j] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Triethoxyvinylsilan (75)

Verbindung **75** war kommerziell erhältlich und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

(4-Chlorphenyl)diethoxyvinylsilan (76)

Zu einer Lösung von **75** (457 g, 2.40 mol) in Diethylether (800 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 4 h eine 1 M 4-Chlorphenylmagnesiumbromid-Lösung in Diethylether (800 ml Lösung, 800 mmol 4-ClC₆H₄MgBr) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Gemisch wurde anschließend unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 500 ml eingengt, die Lösung mit *n*-Pentan (800 ml) versetzt und die resultierende Suspension 10 min bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit *n*-Pentan (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, überschüssiges Edukt (**75**) wurde mittels Destillation im Vakuum (69 °C/34 mbar) entfernt, und der Rückstand wurde durch fraktionierende Destillation im Vakuum (78 °C/1 mbar) gereinigt. Ausbeute: 82% (169 g, 658 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (δ_X), 3.86 (δ_A) und 3.88 (δ_B) (ABX₃-System, ²J_{AB} = 10.3 Hz, ³J_{AX} = 6.8 Hz, ³J_{BX} = 7.2 Hz, 10 Hz; OCH_AH_BC(H_X)₃), 5.94 (δ_A), 6.12 (δ_M) und 6.22 (δ_X) (AMX-System, ²J_{AM} = 4.6 Hz, ³J_{A(E)X} = 14.7 Hz, ³J_{M(Z)X} = 19.8 Hz, 3 Hz; CH_X=CH_AH_M), 7.38–7.41 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄Cl), 7.60–7.64 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄Cl). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 18.3 (OCH₂CH₃), 58.8 (OCH₂CH₃), 128.1 (C-2/C-6, C₆H₄Cl), 131.5 (C-1, C₆H₄Cl), 131.7 (CH=CH₂), 136.0 (C-3/C-5, C₆H₄Cl), 136.6 (C-4, C₆H₄Cl), 137.3 (CH=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -33.2.

C ₁₂ H ₁₇ ClO ₂ Si (256.80)	Ber.	C 56.13	H 6.67
	Gef.	C 56.33	H 6.75

(4-Chlorphenyl)(4-methoxyphenyl)divinylsilan (77)

Zu einer Lösung von **76** (80.0 g, 312 mmol) in Diethylether (800 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 3 h eine 0.5 M 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid-Lösung in Tetrahydrofuran (624 ml Lösung, 312 mmol 4-MeOC₆H₄MgBr) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Zu dieser Mischung wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 2 h eine 0.7 M Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (491 ml Lösung, 344 mmol CH₂=CHMgCl) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 200 ml eingengt und die Lösung anschließend bei 0 °C mit Diethylether (500 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 180 °C/1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 86% (80.0 g, 266 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.81 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 5.79 (δ_A), 6.27 (δ_M) und 6.48 (δ_X) (AMX-System, ²J_{AM} = 3.7 Hz, ³J_{M(Z)X} = 14.6 Hz, ³J_{A(E)X} = 20.2 Hz, 6 H; CH_X=CH_AH_M), 6.92–6.95 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃), 7.35–7.38 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄Cl), 7.43–7.46 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄Cl), 7.46–7.48 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.1 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 124.6 (C-1, C₆H₄OCH₃), 128.4 (C-2/C-6, C₆H₄Cl), 133.8 (C-1, C₆H₄Cl), 134.1 (CH=CH₂), 136.1 (C-4, C₆H₄Cl), 136.8 (CH=CH₂), 137.2 (C-3/C-5, C₆H₄Cl), 137.3 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 161.5 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -20.9.

C₁₇H₁₇ClOSi (300.86) Ber. C 67.87 H 5.70

 Gef. C 67.80 H 5.80

(4-Chlorphenyl)bis(2-hydroxyethyl)(4-methoxyphenyl)silan (78)

Zu einer Lösung von **77** (70.0 g, 233 mmol) in Tetrahydrofuran (1.00 L) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (63.1 g, 259 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren nacheinander mit Wasser (200 ml) und einer 4 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (300 ml, 1.20 mol NaOH) versetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung wurde auf

0 °C abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 4 h tropfenweise mit einer 30%igen (w/w) wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (420 ml) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit 0.1 M wässriger Kaliumcarbonat-Lösung (500 ml) und Dichlormethan (500 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C/0.07 mbar) entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Al₂O₃, Brockmann III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan/Ethanol [20:50:4 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (20 °C, 0.001 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 91% (71.2 g, 211 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.30–1.35 (m, 4 H; CH₂CH₂OH), 1.53 (s, 2 H; CH₂CH₂OH), 3.32 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 3.57–3.62 (m, 4 H; CH₂CH₂OH), 6.82–6.85 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.16–7.18 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄Cl), 7.21–7.25 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄Cl), 7.31–7.35 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 18.4 (CH₂CH₂OH), 54.6 (CH₂CH₂OH), 59.2 (C₆H₄OCH₃), 114.2 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 125.8 (C-1, C₆H₄OCH₃), 128.4 (C-1, C₆H₄Cl), 134.9 (C-4, C₆H₄Cl), 136.0 (C-2/C-6, C₆H₄Cl), 136.58 (C-3/C-5, C₆H₄Cl), 136.59 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 161.4 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = –9.3.

C₁₇H₂₁ClO₃Si (336.89) Ber. C 60.61 H 6.28

Gef. C 60.98 H 6.25

1-Allyl-4-(4-chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-silapiperidin (79)

Zu einer Lösung von **78** (20.0 g, 59.4 mmol) und Triethylamin (18.0 g, 178 mmol) in Dichlormethan (500 ml) wurde bei –20 °C unter Rühren innerhalb von 30 min Methansulfonylchlorid (17.1 g, 149 mmol) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde dann 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Zu dieser Mischung wurde bei –20 °C unter Rühren in einer Portion Allylamin (100 g, 1.75 mol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt und dann 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel und

überschüssiges Triethylamin wurden bei 20 °C unter vermindertem Druck entfernt, und der hochviskose Rückstand wurde mit Ethylacetat (200 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Ethylacetat (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Diethylether (100 ml) gelöst und die Lösung bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 5 min mit einer 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (33.0 ml Lösung, 66.0 mmol HCl) versetzt, und das resultierende Reaktionsgemisch wurde dann 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde aus Isopropanol (50 ml) umkristallisiert (langsames Abkühlen einer siedenden Lösung auf 20 °C) und das kristalline Produkt mit Diethylether (2 × 10 ml) gewaschen und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 3 h) getrocknet. Der erhaltene farblose kristalline Feststoff (**79**·HCl) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion zu einem zweiphasigen System bestehend aus einer 2 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (33.0 ml, 66.0 mmol NaOH) und Diethylether (200 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt und anschließend mit Wasser (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 40% (8.52 g, 23.8 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.26–1.35 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 2.71–2.80 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 3.03–3.06 (m, 2 H; CH₂CH=CH₂), 3.80 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 5.07–5.11 und 5.12–5.17 (m, 2 H; CH₂CH=CH₂), 5.82–5.90 (m, 1 H; CH₂CH=CH₂), 6.90–6.94 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃), 7.33–7.36 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄Cl), 7.42–7.45 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄Cl), 7.46–7.49 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.8 (SiCH₂CH₂N), 52.4 (SiCH₂CH₂N), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 61.9 (NCH₂CH=CH₂), 114.1 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 117.0 (NCH₂CH=CH₂), 126.1 (C-1, C₆H₄OCH₃), 128.4 (C-2/C-6, C₆H₄Cl), 135.2 (C-1, C₆H₄Cl), 135.8 (C-4, C₆H₄Cl), 136.42 (C-3/C-5, C₆H₄Cl), 136.43 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 136.6 (NCH₂CH=CH₂), 161.3 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –15.6.

C ₂₀ H ₂₄ ClNOSi (357.95)	Ber.	C 67.11	H 6.76	N 3.91
	Gef.	C 66.80	H 6.80	N 3.91

4-(4-Chlorphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (80)

Zu einer Lösung von **79** (5.25 g, 14.7 mmol) in Trichlormethan (250 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min Chlorameisensäure-1-chlorethylester (2.32 g, 16.2 mmol) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde dann 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der hochviskose Rückstand in Methanol (100 ml) aufgenommen und die Mischung 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck auf ca. 50 ml eingengt, auf –20 °C abgekühlt und 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, aus Isopropanol (10 ml) umkristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und das kristalline Produkt mit Diethylether (2 × 10 ml) gewaschen und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 63% (3.28 g, 9.26 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.62–1.80 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 3.27–3.51 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 3.81 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.95–6.98 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃), 7.38–7.41 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄Cl), 7.47–7.49 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄Cl), 7.50–7.53 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃), 9.8 (br. s, 2 H; NH₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.5 (SiCH₂CH₂N), 44.4 (SiCH₂CH₂N), 55.5 (C₆H₄OCH₃), 114.6 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 122.5 (C-1, C₆H₄Cl), 128.8 (C-2/C-6, C₆H₄Cl), 131.9 (C-1, C₆H₄OCH₃), 136.5 (C-3/C-5, C₆H₄Cl), 136.6 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 136.9 (C-4, C₆H₄Cl), 162.0 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –16.9.

C ₁₇ H ₂₁ Cl ₂ NOSi (354.35)	Ber.	C 57.62	H 5.97	N 3.95
	Gef.	C 57.56	H 6.05	N 4.02

Dimethyl(tetrahydro-3,3-diphenyl-2-furyliden)ammoniumbromid (81)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [47] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4-(4-Chlorphenyl)-1-(4-dimethylamino-4-oxo-3,3-diphenylbutyl)-4-(4-methoxyphenyl)-4-silapiperidin (82)

Zu einer Mischung aus **80** (2.43 g, 6.86 mmol) und Natriumcarbonat (3.20 g, 30.2 mmol) in Acetonitril (200 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion **81** (2.61 g, 7.54 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde dann 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der hochviskose Rückstand bei 20 °C mit Dichlormethan (100 ml) und Wasser (100 ml) versetzt. Die wässrige

Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel^[57] mit Dichlormethan/Methanol [97:3 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (20 °C, 0.01 mbar, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 63% (2.52 g, 4.32 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.06–1.33 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 2.06–2.22 (m, 2 H; NCH₂CH₂C), 2.3 (br. s, 3 H; NCH₃), 2.36–2.52 (m, 2 H; NCH₂CH₂C), 2.60–2.76 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 2.9 (br. s, 3 H; NCH₃), 3.78 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.87–6.90 und 7.25–7.43 (m, 18 H; C₆H₅, C₆H₄OCH₃ und C₆H₄Cl). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.5 (SiCH₂CH₂N), 37.2 (NCH₃), 39.3 (NCH₃), 42.2 (NCH₂CH₂C), 52.3 (SiCH₂CH₂N), 55.3 (NCH₂CH₂C), 59.9 (NCH₂CH₂C), 114.1 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 126.2 (C-1, C₆H₄OCH₃), 126.9 (C-4, C₆H₅), 128.3 (C-2/C-6, C₆H₄Cl), 128.5 (C-3/C-5, C₆H₅), 128.6 (C-2/C-6, C₆H₅), 135.3 (C-1, C₆H₄Cl), 135.7 (C-4, C₆H₄Cl), 136.39 (C-3/C-5, C₆H₄Cl), 136.41 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 141.5 (C-1, C₆H₅), 161.2 (C-4, C₆H₄OCH₃), 173.3 (C=O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –15.6.

HRMS (ESI) für [C₃₅H₃₉ClN₂O₂Si + H]⁺ Ber. 583.2548 *m/z*
 Gef. 583.2558 *m/z*

4-(4-Chlorphenyl)-1-(4-dimethylamino-4-oxo-3,3-diphenylbutyl)-4-methoxy-4-silapiperidin (83)

Verbindung **83** wurde in der Synthese von **1b** als Rohprodukt isoliert und nicht gereinigt.

HRMS (ESI) für [C₂₉H₃₅ClN₂O₂Si + H]⁺ Ber. 507.2235 *m/z*
 Gef. 507.2212 *m/z*

Trimethoxypropylsilan (84)

Verbindung **84** war kommerziell erhältlich und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

Dimethoxyphenylpropylsilan (85)

Zu einer Lösung von **84** (25.0 g, 152 mmol) in Diethylether (250 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 1 M Phenylmagnesiumbromid-Lösung in Diethylether (160 ml Lösung, 160 mmol C₆H₅MgBr) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether

(3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 52–54 °C/0.2 mbar) unterworfen. Ausbeute: 80% (25.4 g, 121 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.82–0.87 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.93–0.96 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.36–1.45 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 3.56 (s, 6 H; SiOCH₃), 7.36–7.42 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.40–7.45 (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.58–7.62 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.0 (SiCH₂CH₂CH₃), 16.6 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.0 (SiCH₂CH₂CH₃), 50.8 (SiOCH₃), 128.2 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.4 (C-4, C₆H₅), 133.9 (C-1, C₆H₅), 134.6 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = –16.5.

HRMS (ESI) für [C₁₁H₁₈O₂Si]⁺

Ber. 210.1076 *m/z*

Gef. 210.1093 *m/z*

Dimethoxy(4-methoxyphenyl)propylsilan (86)

Zu einer Lösung von **84** (20.0 g, 122 mmol) in Diethylether (200 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 1 M (4-Methoxyphenyl)magnesiumbromid-Lösung in Tetrahydrofuran (128 ml Lösung, 128 mmol 4-MeOC₆H₄MgBr) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 99–100 °C/0.3 mbar) unterworfen. Ausbeute: 67% (19.7 g, 82.0 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.79–0.86 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.91–0.99 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.35–1.46 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 3.54 (s, 6 H; SiOCH₃), 3.81 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.90–6.97 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃), 7.49–7.58 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 16.7 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.0 (SiCH₂CH₂CH₃), 50.7 (SiOCH₃), 55.3 (C₆H₄OCH₃), 113.9 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 124.8 (C-1, C₆H₄OCH₃), 136.2 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 161.7 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = –15.9.

HRMS (ESI) für [C₁₂H₂₀O₃Si]⁺

Ber. 240.1182 *m/z*

Gef. 240.1168 *m/z*

(2,6-Dimethoxyphenyl)dimethoxypropylsilan (87)

Zu einer Lösung von 1,3-Dimethoxybenzol (16.8 g, 122 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (15.6 g, 134 mmol) und *n*-Pentan (60 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (53.6 ml Lösung, 134 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,6-Dimethoxyphenyl)lithium wurde dann weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **84** (20.0 g, 122 mmol) in Diethylether (80 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 108–109 °C/0.2 mbar) unterworfen. Ausbeute: 58% (19.1 g, 70.6 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.78–0.88 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.92–0.99 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.36–1.46 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 3.52 (s, 6 H; SiOCH₃), 3.78 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.54 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.34 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 16.7 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.2 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.3 (SiCH₂CH₂CH₃), 50.9 (SiOCH₃), 55.7 (C₆H₃(OCH₃)₂), 103.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 109.4 (*C*-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 133.0 (*C*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 166.2 (*C*-2/*C*-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = –16.7.

HRMS (ESI) für [C₁₃H₂₂O₄Si]⁺ Ber. 270.1287 *m/z*

Gef. 270.1264 *m/z*

Dimethoxypropyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (88)

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (25.0 g, 149 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (18.1 g, 156 mmol) und *n*-Pentan (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (62.4 ml Lösung, 156 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium wurde dann weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **84** (23.2 g, 141 mmol) in Diethylether (150 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 121–122 °C/0.2 mbar)

unterworfen. Ausbeute: 72% (30.3 g, 101 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.75\text{--}0.84$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.91\text{--}0.96$ (m, 3 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.33\text{--}1.44$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.49 (s, 6 H; SiOCH_3), 3.76 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.82 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 6.09 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 16.8$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.4 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 50.8 (SiOCH_3), 55.6 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 55.7 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.6 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 101.1 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 164.5 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 167.3 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -16.3$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Si}]^+$

Ber. 300.1393 *m/z*

Gef. 300.1400 *m/z*

Phenylpropyldivinylsilan (89)

Zu einer Lösung von **85** (20.0 g, 95.1 mmol) in Diethylether (250 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 3 h eine 1.9 M Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (125 ml Lösung, 238 mmol $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Wasser (200 ml) und Diethylether (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3×100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 46–48 °C/0.2 mbar) unterworfen. Ausbeute: 94% (18.1 g, 89.4 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.94\text{--}0.98$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $0.97\text{--}1.01$ (m, 3 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) $1.39\text{--}1.49$ (m, 2 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.79 (δ_{A}), 6.16 (δ_{M}) und 6.33 (δ_{X}) (AMX-System, $^2J_{\text{AM}} = 3.9$ Hz, $^3J_{\text{M(Z)X}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{A(E)X}} = 20.4$ Hz, 6 H; $\text{CH}_X=\text{CH}_A\text{H}_M$), $7.34\text{--}7.37$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C_6H_5), $7.36\text{--}7.39$ (m, 1 H; *H*-4, C_6H_5), $7.51\text{--}7.55$ (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.7$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 17.7 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 128.1 (*C*-3/*C*-5, C_6H_5), 129.5 (*C*-4, C_6H_5), 135.0 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 135.1 (*C*-2/*C*-6, C_6H_5), 135.3 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 136.1 (*C*-1, C_6H_5). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -17.3$.

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Si}]^+$

Ber. 202.1178 *m/z*

Gef. 202.1172 *m/z*

(4-Methoxyphenyl)propyldivinylsilan (90)

Zu einer Lösung von **86** (14.0 g, 58.2 mmol) in Diethylether (200 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 2 h eine 1.9 M Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (77.0 ml Lösung, 146 mmol CH₂=CHMgCl) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Wasser (200 ml) und Diethylether (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 94–96 °C/0.2 mbar) unterworfen. Ausbeute: 81% (11.0 g, 47.3 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.91–0.95 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.95–1.00 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.38–1.47 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 3.80 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 5.75 (δ_A), 6.12 (δ_M) und 6.28 (δ_X) (AMX-System, ²J_{AM} = 3.9 Hz, ³J_{M(Z)X} = 14.7 Hz, ³J_{A(E)X} = 20.3 Hz, 6 H; CH_X=CH_AH_M), 6.91 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃), 7.44 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.9 (SiCH₂CH₂CH₃), 17.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.5 (SiCH₂CH₂CH₃), 55.3 (C₆H₄OCH₃), 113.9 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 126.6 (C-1, C₆H₄OCH₃), 134.7 (SiCH=CH₂), 135.7 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 136.6 (SiCH=CH₂), 161.1 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = -17.4.

HRMS (ESI) für [C₁₄H₂₀OSi]⁺ Ber. 232.1283 m/z
Gef. 232.1271 m/z

(2,6-Dimethoxyphenyl)propyldivinylsilan (91)

Zu einer Lösung von **87** (5.00 g, 18.5 mmol) in Diethylether (80 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 30 min eine 1.9 M Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (24.4 ml Lösung, 46.4 mmol CH₂=CHMgCl) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Wasser (100 ml) und Diethylether (100 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 98–100 °C/0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 88% (4.27 g, 16.3 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.93–0.97 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃),

0.98–1.02 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.33–1.43 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 3.72 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 5.67 (δ_A), 5.96 (δ_M) und 6.42 (δ_X) (AMX-System, $^2J_{AM} = 3.9$ Hz, $^3J_{M(Z)X} = 14.6$ Hz, $^3J_{A(E)X} = 20.4$ Hz, 6 H; CH_X=CH_AH_M), 6.51 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 2 H; H-3/H-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.30 (t, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1 H; H-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 16.9$ (SiCH₂CH₂CH₃), 18.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.6 (SiCH₂CH₂CH₃), 55.5 (C₆H₃(OCH₃)₂), 104.1 (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 111.2 (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 130.9 (SiCH=CH₂), 132.3 (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 138.3 (SiCH=CH₂), 166.0 (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -20.5$.

HRMS (ESI) für [C₁₅H₂₂O₂Si]⁺ Ber. 262.1389 *m/z*

Gef. 262.1389 *m/z*

Propyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)divinylsilan (92)

Zu einer Lösung von **88** (23.0 g, 76.6 mmol) in Diethylether (250 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 2 h eine 1.9 M Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (101 ml Lösung, 192 mmol CH₂=CHMgCl) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Wasser (250 ml) und Diethylether (250 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 120–121 °C/0.3 mbar) unterworfen. Ausbeute: 80% (17.9 g, 61.2 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.0 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.92$ – 0.96 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 0.94–0.98 (m, 3 H; SiCH₂CH₂CH₃), 1.30–1.40 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH₃), 3.70 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.80 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 5.65 (δ_A), 5.94 (δ_M) und 6.39 (δ_X) (AMX-System, $^2J_{AM} = 4.0$ Hz, $^3J_{M(Z)X} = 14.6$ Hz, $^3J_{A(E)X} = 20.4$ Hz, 6 H; CH_X=CH_AH_M), 6.08 (s, 2 H; H-3/H-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 17.1$ (SiCH₂CH₂CH₃), 18.1 (SiCH₂CH₂CH₃), 18.6 (SiCH₂CH₂CH₃), 55.47 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.53 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 91.0 (C-3/C-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 102.5 (C-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 130.7 (SiCH=CH₂), 138.6 (SiCH=CH₂), 164.1 (C-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.9 (C-2/C-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -20.2$.

HRMS (ESI) für [C₁₆H₂₄O₃Si + H]⁺ Ber. 293.1573 *m/z*

Gef. 293.1558 *m/z*

4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-onoxim (93)

Verbindung **93** wurde in der Synthese von **23** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-onoxim (94)

Verbindung **94** wurde in der Synthese von **24** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

4-Methyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-onoxim (95)

Verbindung **95** wurde in der Synthese von **25** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-onoxim (96)

Verbindung **96** wurde in der Synthese von **26** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

4-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-onoxim (97)

Verbindung **97** wurde in der Synthese von **27** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-onoxim (98)

Verbindung **98** wurde in der Synthese von **28** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

4-Phenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-onoxim (99)

Verbindung **99** wurde in der Synthese von **29** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

2-Brom-4-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-on (100)

Verbindung **100** wurde in der Synthese von **44** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

2-Brom-4-(2,6-dimethoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-on (101)

Verbindung **101** wurde in der Synthese von **45** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

2-Brom-4,4-diphenyl-4-silacyclohexan-1-on (102)

Verbindung **102** wurde in der Synthese von **47** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

2-Brom-4-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on (103)

Verbindung **103** wurde in der Synthese von **48** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

2-Brom-4-(2,6-dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on (104)

Verbindung **104** wurde in der Synthese von **49** als Zwischenprodukt erhalten und weder isoliert noch charakterisiert.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Übersichtsartikel über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) R. Tacke, H. Linoh in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, Chichester, U. K., **1989**, S. 1143–1206. (b) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, *6*, 526–543. (c) G. A. Showell, J. S. Mills, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 551–556. (d) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert Opin. Invest. Drugs* **2004**, *13*, 1149–1157. (e) P. K. Pooni, G. A. Showell, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2006**, *6*, 1169–1177. (f) S. McN. Sieburth, C.-A. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 311–322. (g) S. Gately, R. West, *Drug Dev. Res.* **2007**, *68*, 156–163. (h) A. K. Franz, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2007**, *10*, 654–671. (i) N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529–2591. (j) A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388–405. (k) S. McN. Sieburth, *Top. Med. Chem.* **2014**; doi: 10.1007/7355_2014_80. (l) R. Tacke, S. Dörrich, *Top. Med. Chem.* **2014**; doi: 10.1007/7355_2014_55.
- [2] Aktuelle Publikationen über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) W. P. Lippert, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, D. Ivanova, C. Gaudon, Y. Sato, P. Antony, N. Rochel, D. Moras, H. Gronemeyer, R. Tacke, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 1143–1152. (b) R. Tacke, V. Müller, M. W. Büttner, W. P. Lippert, R. Bertermann, J. O. Daiss, H. Khanwalkar, A. Furst, C. Gaudon, H. Gronemeyer, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 1797–1802. (c) T. Johansson, L. Weidolf, F. Popp, R. Tacke, U. Jurva, *Drug Metab. Dispos.* **2010**, *38*, 73–83. (d) R. Tacke, B. Nguyen, C. Burschka, W. P. Lippert, A. Hamacher, C. Urban, M. U. Kassack, *Organometallics* **2010**, *29*, 1652–1660. (e) R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dörrich, M. Fischer, B. Müller, G. Meyerhans, D. Schepmann, B. Wunsch, I. Arnason, R. Bjornsson, *ChemMedChem* **2012**, *7*, 523–532. (f) J. B. G. Gluyas, C. Burschka, S. Dörrich, J. Vallet, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6914–6929. (g) P. Luger, M. Weber, C. Hübschle, R. Tacke, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2348–2354. (h) M. Geyer, E. Wellner, U. Jurva, S. Saloman, D. Armstrong, R. Tacke, *ChemMedChem* **2015**, *10*, 911–924. (i) P. Luger, B. Dittrich, R. Tacke, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9093–9106. (j) M. Geyer, J. A. Baus, O. Fjellström, E. Wellner, L. Gustafsson, R. Tacke, *ChemMedChem* **2015**; doi: 10.1002/cmdc.201500343.
- [3] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *4*, 191–192.

- [4] R. West, *Polyhedron* **2002**, *21*, 467–472.
- [5] K. M. Baines, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6366–6369.
- [6] J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, J. B. H. Warneck, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 1188–1198.
- [7] R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468–4477.
- [8] R. Tacke, F. Popp, B. Müller, B. Theis, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, D. Schepmann, B. Wünsch, U. Jurva, E. Wellner, *ChemMedChem* **2008**, *3*, 152–164.
- [9] F. Popp, J. B. Nätscher, J. O. Daiss, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 6014–6028.
- [10] M. Fischer, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2014**, *33*, 1020–1029.
- [11] J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 4987–4994.
- [12] J. O. Daiss, K. A. Barth, C. Burschka, P. Hey, R. Ilg, K. Klemm, I. Richter, S. A. Wagner, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 5193–5197.
- [13] F. Popp, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2008**.
- [14] D. Troegel, T. Walter, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2756–2761.
- [15] N. Laskowski, E.-M. Reis, L. Kötzner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2013**, *32*, 3269–3278.
- [16] R. A. Stokbroekx, J. Vandenberk, A. H. M. T. Van Heertum, G. M. L. W. van Laar, M. J. M. C. Van der Aa, W. F. M. Van Bever, P. A. J. Janssen, *J. Med. Chem.* **1973**, *16*, 782–786.
- [17] B. Müller, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2007**.
- [18] J. Wang, C. Ma, Y. Wu, R. A. Lamb, L. H. Pinto, W. F. DeGrado, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13844–13847.
- [19] (a) T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, B. Wagner, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 33–47. (b) M. Fischer, R. Tacke, *Organometallics* **2013**, *32*, 7181–7185.
- [20] D. Troegel, F. Möller, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 3218–3224.
- [21] D. Troegel, F. Möller, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 310–313.
- [22] C. C. Blad, K. Ahmed, A. P. Ijzerman, S. Offermanns, *Adv. Pharmacol.* **2011**, *62*, 219–250.
- [23] S. Tunaru, J. Kero, A. Schaub, C. Wufka, A. Blaukat, K. Pfeffer, S. Offermanns, *Nature Med.* **2003**, *9*, 352–355.

- [24] T.-Q. Cai, N. Ren, L. Jin, K. Cheng, S. Kash, R. Chen, S. D. Wright, A. K. P. Taggart, M. G. Waters, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2008**, *377*, 987–991.
- [25] C. Liu, J. Wu, J. Zhu, C. Kuei, J. Yu, J. Shelton, S. W. Sutton, X. Li, S. J. Yun, T. Mirzadegan, C. Mazur, F. Kamme, T. W. Lovenberg, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284*, 2811–2822.
- [26] K. Ahmed, S. Tunaru, C. Tang, M. Müller, A. Gille, A. Sassmann, J. Hanson, S. Offermanns, *Cell Metab.* **2010**, *11*, 311–319.
- [27] C. Liu, C. Kuei, J. Zhu, J. Yu, L. Zhang, A. Shih, T. Mirzadegan, J. Shelton, S. Sutton, M. A. Connelly, G. Lee, N. Carruthers, J. Wu, T. W. Lovenberg, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2012**, *341*, 794–801.
- [28] C. A. Dvorak, C. Liu, J. Shelton, C. Kuei, S. Sutton, T. W. Lovenberg, N. Carruthers, *ACS Med. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 637–639.
- [29] O. Bobileva, R. Bokaldere, V. Gailite, I. Kaula, M. Ikaunieks, G. Duburs, R. Petrovska, I. Mandriks, J. Klovins, E. Loza, *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, *22*, 3654–3669.
- [30] T. Sakurai, R. Davenport, S. Stafford, J. Grosse, K. Ogawa, J. Cameron, L. Parton, A. Sykes, S. Mack, S. Bousba, A. Parmar, D. Harrison, L. Dickson, M. Leveridge, J. Matsui, M. Barnes, *Eur. J. Pharmacol.* **2014**, *727*, 1–7.
- [31] Die Synthesen sowie eine detaillierte Studie zu den Struktur–Wirkungs-Beziehungen dieser Wirkstoffserie werden von der Firma AstraZeneca zu einem noch unbekanntem Zeitpunkt separat veröffentlicht.
- [32] M. Walter, Y. von Coburg, K. Isensee, K. Sander, X. Ligneau, J.-C. Camelin, J.-C. Schwartz, H. Stark, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 5879–5882.
- [33] M. Lang, M. H.-J. Seifert, K. K. Wolf, A. Aschenbrenner, R. Baumgartner, T. Weber, V. Trentinaglia, M. Blisse, N. Tajima, T. Yamashita, D. Vitt, H. Noda, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 5417–5422.
- [34] S. Annadurai, R. Martinez, D. J. Canney, T. Eidem, P. M. Duman, M. Abou-Gharbia, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 7719–7725.
- [35] N.-Y. Wang, Y. Xu, W.-Q. Zuo, K.-J. Xiao, L. Liu, X.-X. Zeng, X.-Y. You, L.-D. Zhang, C. Gao, Z.-H. Liu, T.-H. Ye, Y. Xia, Y. Xiong, X.-J. Song, Q. Lei, C.-T. Peng, H. Tang, S.-Y. Yang, Y.-Q. Wei, L.-T. Yu, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 2764–2778.
- [36] Synthese von 9-BBN: J. A. Soderquist, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4599–4600.

- [37] Für detaillierte Informationen zur Umsetzung von (2-Hydroxyethyl)silanen mit Methansulfonylchlorid und den hierbei entstehenden (2-Methylsulfonyloxy)silanen siehe auch: M. Fischer, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2015**.
- [38] M. Gerlach, P. Jutzi, J.-P. Stasch, H. Przuntek, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 657–662.
- [39] B. El-Amin, G. M. Anantharamaiah, G. P. Royer, G. E. Means, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3442–3444.
- [40] S. Ram, L. D. Spicer, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 515–516.
- [41] B. M. Adger, C. O'Farrell, N. J. Lewis, M. B. Mitchell, *Synthesis* **1987**, 53–55.
- [42] M. G. Reinecke, R. G. Daubert, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3281–3287.
- [43] T. A. Montzka, J. D. Matiskella, R. A. Partyka, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *14*, 1325–1327.
- [44] G. Just, K. Grozinger, *Synthesis* **1976**, 457–458.
- [45] R. A. Olofson, J. T. Martz, J.-P. Senet, M. Piteau, T. Malfroot, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2081–2082.
- [46] J. H. Cooley, E. J. Evain, *Synthesis* **1989**, 1–7.
- [47] Synthese von **81**: Z. Chen, E. Davies, W. S. Miller, S. Shan, K. J. Valenzano, D. J. Kyle, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 5275–5279.
- [48] D. L. Dehaven-Hudkins, L. Cortes Burgos, J. A. Cassel, J. D. Daubert, R. N. Dehaven, E. Mansson, H. Nagasaka, G. Yu, T. Yaksh, *J. Pharm. Exp. Ther.* **1999**, *289*, 494–502.
- [49] M. J. Zamek-Gliszczyński, D. W. Bedwell, J. Q. Bao, J. W. Higgins, *Drug Metab. Disp.* **2012**, *40*, 1825–1833.
- [50] A. S. Kalgutkar, H. T. Nguyen, *Drug Metab. Dispos.* **2004**, *32*, 943–952.
- [51] J. G. Hildebrand, Jr., M. T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 650–652.
- [52] C. S. Marvel, J. C. Eck, *Org. Synth.* **1937**, *17*, 60–62.
- [53] A. Romero, P. Yustos, A. Santos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3654–3661.
- [54] G. Grundke, W. Keese, M. Rimpler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4288–4291.
- [55] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [56] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [57] Das Kieselgel wurde mit konzentrierter wässriger Ammoniak-Lösung behandelt [28% (w/w) der Kieselgelmenge] und die resultierende Mischung so lange geschüttelt, bis ein homogenes Pulver erhalten wurde.

10 Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A1. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **12**, **13** und **23**.

	12	13	23
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₃ NO ₂ Si	C ₁₆ H ₂₅ NO ₃ Si	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ Si
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	277.43	307.46	249.38
Messtemperatur [K]	102(2)	100(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	C2/c (15)	C2/c (15)	P $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	18.440(7)	17.670(5)	6.3115(14)
<i>b</i> [Å]	9.281(3)	11.484(3)	11.338(3)
<i>c</i> [Å]	18.624(8)	17.090(4)	18.899(4)
α [°]	90	90	92.79(3)
β [°]	108.026(18)	108.22(2)	92.71(3)
γ [°]	90	90	91.92(3)
<i>Z</i>	8	8	4
<i>V</i> [Å ³]	3031(2)	3294.3(14)	1348.4(5)
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.216	1.240	1.228
μ [mm ⁻¹]	0.153	0.152	0.165
<i>F</i> (000)	1200	1328	536
Kristalldimensionen [mm]	0.49 × 0.29 × 0.24	0.32 × 0.30 × 0.19	0.55 × 0.20 × 0.20
Messbereich 2 θ [°]	4.600–52.044	7.096–52.044	2.740–26.020
Indexbereich	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	16592	25301	19726
unabhängige Reflexe	2991	3236	4965
<i>R</i> _{int}	0.0455	0.0543	0.0478
verfeinerte Parameter	174	193	311
<i>S</i> ^{a)}	1.029	1.043	1.034
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0356/5.0089	0.0382/3.6685	0.0646/0.2681
<i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0397	0.0366	0.0390
<i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten)	0.0966	0.0930	0.1021
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.882/–0.227	+0.543/–0.229	+0.499/–0.221

^{a)} $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.

^{b)} $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|$.

^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A2. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **64** und **67**.

	64	67
Empirische Formel	C ₃₀ H ₃₄ CIN ₅ O ₅ SSi	C ₂₈ H ₃₀ CIN ₅ O ₅ SSi
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	640.22	612.17
Messtemperatur [K]	103(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	9.527(4)	9.9138(8)
<i>b</i> [Å]	9.719(4)	14.7213(11)
<i>c</i> [Å]	18.087(6)	20.5476(17)
α [°]	80.686(11)	90.046(3)
β [°]	88.024(11)	90.055(3)
γ [°]	83.144(14)	98.694(3)
<i>Z</i>	2	4
<i>V</i> [Å ³]	1640.5(11)	2964.3(4)
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.296	1.372
μ [mm ⁻¹]	0.262	0.286
<i>F</i> (000)	672	1280
Kristalldimensionen [mm]	0.22 × 0.21 × 0.10	0.13 × 0.07 × 0.06
Messbereich 2θ [°]	2.153–26.021	0.991–26.022
Indexbereich	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gemessene Reflexe	29900	11682
unabhängige Reflexe	6441	8645
<i>R</i> _{int}	0.0327	— ^{e)}
Restraints	286	0
verfeinerte Parameter	538	748
<i>S</i> ^{a)}	1.043	1.049
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0920/0.7131	0.0618/8.9508
<i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0575	0.0774
<i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten)	0.1763	0.1914
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.424/–0.383	+2.624/–0.630

^{a)} $S = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n - p)\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter.

^{b)} $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$.

^{c)} $R_1 = \sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|$.

^{d)} $wR_2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

^{e)} Der Kristall war zu stark verzwilligt, weshalb eine Berechnung nicht möglich war.

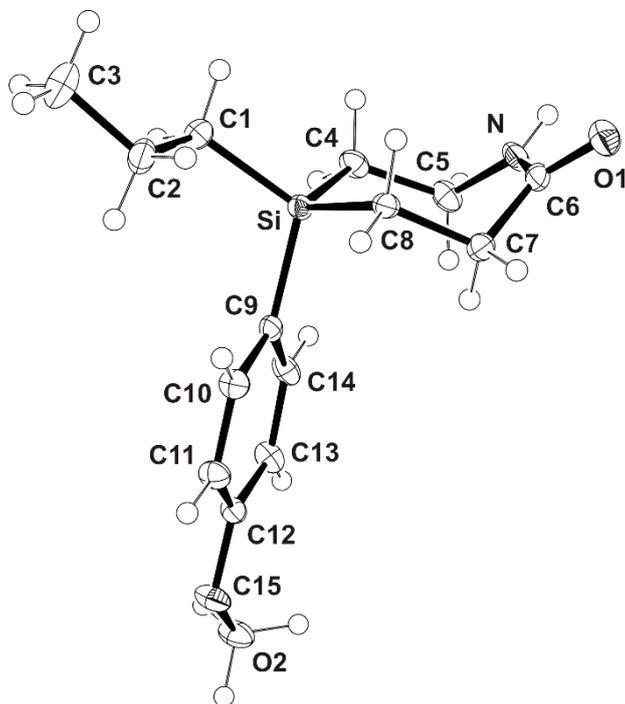
Verbindung **12**

Abb. A1: Molekülstruktur von **12** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **12**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si	1103(1)	9796(1)	1654(1)	15(1)
N	1992(1)	7523(2)	728(1)	22(1)
O1	3057(1)	8682(2)	702(1)	26(1)
O2	1579(1)	8067(1)	4906(1)	23(1)
C1	410(1)	11306(2)	1316(1)	21(1)
C2	596(1)	12719(2)	1756(1)	24(1)
C3	49(1)	13938(2)	1404(1)	35(1)
C4	791(1)	8215(2)	1002(1)	20(1)
C5	1400(1)	7065(2)	1056(1)	22(1)
C6	2574(1)	8406(2)	1031(1)	19(1)
C7	2651(1)	9134(2)	1770(1)	19(1)
C8	2081(1)	10390(2)	1666(1)	16(1)
C9	1207(1)	9205(2)	2645(1)	16(1)
C10	1502(1)	10157(2)	3252(1)	19(1)
C11	1611(1)	9758(2)	3990(1)	20(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A3.

C12	1444(1)	8360(2)	4156(1)	17(1)
C13	1161(1)	7378(2)	3578(1)	20(1)
C14	1039(1)	7820(2)	2834(1)	19(1)
C15	1462(1)	6616(2)	5101(1)	25(1)

Tabelle A4. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **12**.

Si-C1	1.870(2)	O2-C15	1.428(2)	C9-C10	1.406(3)
Si-C4	1.878(2)	C1-C2	1.528(3)	C10-C11	1.376(3)
Si-C9	1.878(2)	C2-C3	1.522(3)	C11-C12	1.391(3)
Si-C8	1.8791(19)	C4-C5	1.529(3)	C12-C13	1.383(3)
N-C6	1.328(3)	C6-C7	1.501(3)	C13-C14	1.395(3)
N-C5	1.471(2)	C7-C8	1.542(3)		
O1-C6	1.255(2)	C9-C14	1.393(3)		
O2-C12	1.367(2)	O2-C15	1.428(2)		
C1-Si-C4	109.13(9)	C3-C2-C1	113.45(17)	C14-C9-Si	123.78(14)
C1-Si-C9	113.68(9)	C5-C4-Si	115.57(13)	C10-C9-Si	120.23(14)
C4-Si-C9	108.94(9)	N-C5-C4	113.30(16)	C11-C10-C9	122.33(18)
C1-Si-C8	109.74(9)	O1-C6-N	121.37(17)	C10-C11-C12	119.96(17)
C4-Si-C8	109.73(8)	O1-C6-C7	118.42(17)	O2-C12-C13	124.69(17)
C9-Si-C8	105.54(8)	N-C6-C7	120.18(16)	O2-C12-C11	115.48(16)
C6-N-C5	127.41(16)	C6-C7-C8	110.94(15)	C13-C12-C11	119.83(17)
C12-O2-C15	116.97(14)	C7-C8-Si	113.22(13)	C12-C13-C14	119.03(18)
C2-C1-Si	116.50(13)	C14-C9-C10	115.92(17)	C9-C14-C13	122.89(17)

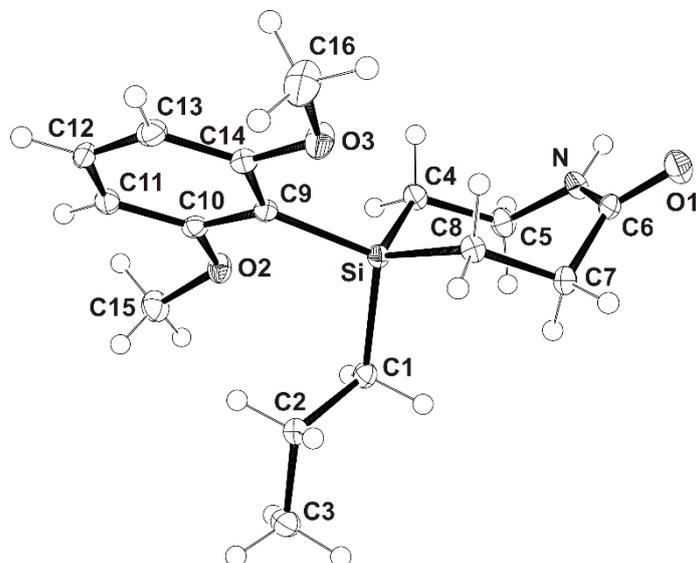
Verbindung **13**

Abb. A2: Molekülstruktur von **13** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **13**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	1308(1)	8715(1)	1526(1)	13(1)
O1	938(1)	4791(1)	811(1)	23(1)
O2	866(1)	11136(1)	1404(1)	18(1)
O3	2866(1)	8736(1)	1024(1)	23(1)
N	118(1)	6339(1)	635(1)	19(1)
C1	1111(1)	9091(2)	2520(1)	16(1)
C2	1749(1)	9816(2)	3145(1)	16(1)
C3	1515(1)	10155(2)	3900(1)	22(1)
C4	324(1)	8515(1)	699(1)	16(1)
C5	-158(1)	7470(2)	840(1)	19(1)
C6	769(1)	5754(2)	1060(1)	16(1)
C7	1320(1)	6264(2)	1846(1)	17(1)
C8	1836(1)	7270(1)	1680(1)	15(1)
C9	1878(1)	9948(1)	1239(1)	14(1)
C10	1578(1)	11079(2)	1238(1)	15(1)
C11	1967(1)	12064(2)	1085(1)	17(1)
C12	2677(1)	11913(2)	920(1)	18(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A5.

C13	2997(1)	10819(2)	893(1)	19(1)
C14	2593(1)	9849(2)	1048(1)	16(1)
C15	638(1)	12230(2)	1650(1)	23(1)
C16	3584(1)	8589(2)	822(1)	32(1)

Tabelle A6. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **13**.

Si-C4	1.8803(18)	O3-C16	1.425(2)	C9-C10	1.402(2)
Si-C8	1.8809(17)	N-C6	1.334(2)	C9-C14	1.405(2)
Si-C1	1.8872(18)	N-C5	1.468(2)	C10-C11	1.391(2)
Si-C9	1.8888(17)	C1-C2	1.534(2)	C11-C12	1.379(2)
O1-C6	1.254(2)	C2-C3	1.524(2)	C12-C13	1.384(3)
O2-C10	1.375(2)	C4-C5	1.533(2)	C13-C14	1.393(2)
O2-C15	1.423(2)	C6-C7	1.508(2)	O3-C14	1.372(2)
C7-C8	1.552(2)				
C4-Si-C8	107.39(8)	C3-C2-C1	113.18(14)	C14-C9-Si	126.18(13)
C4-Si-C1	108.48(8)	C5-C4-Si	113.99(12)	O2-C10-C11	122.60(15)
C8-Si-C1	107.35(8)	N-C5-C4	114.36(14)	O2-C10-C9	114.40(14)
C4-Si-C9	109.85(8)	O1-C6-N	121.03(16)	C11-C10-C9	122.99(16)
C8-Si-C9	114.62(8)	O1-C6-C7	119.26(15)	C12-C11-C10	118.09(16)
C1-Si-C9	108.97(8)	N-C6-C7	119.70(15)	C11-C12-C13	121.86(16)
C10-O2-C15	117.63(13)	C6-C7-C8	112.26(14)	C12-C13-C14	118.72(16)
C14-O3-C16	117.76(14)	C7-C8-Si	112.85(11)	O3-C14-C13	122.26(15)
C6-N-C5	127.61(15)	C10-C9-C14	116.21(15)	O3-C14-C9	115.65(14)
C2-C1-Si	116.69(12)	C10-C9-Si	117.58(12)	C13-C14-C9	122.08(16)

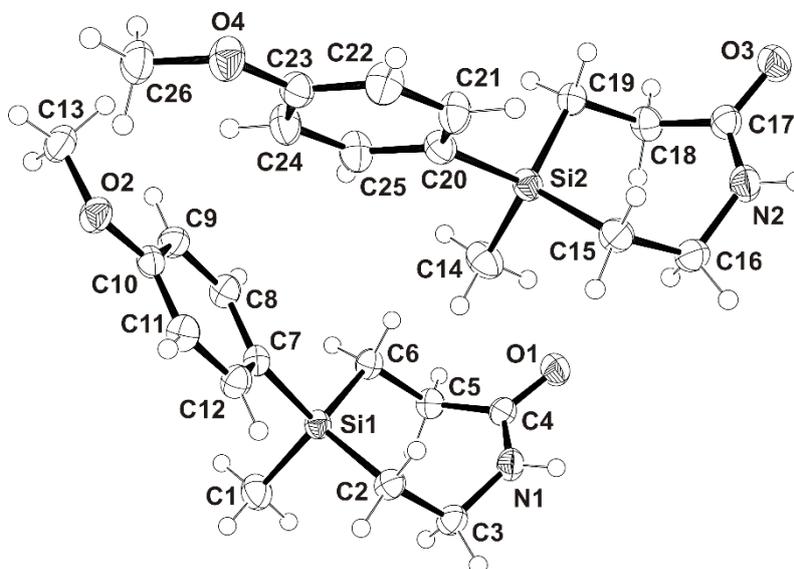
Verbindung **23**


Abb. A3: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **23** im Kristall (*Molekül I*, unten; *Molekül II*, oben) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt die relative Orientierung der *Moleküle I* und *II* im Kristall wieder.

Tabelle A7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **23**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	14(1)	-49(1)	2226(1)	24(1)
O1	529(2)	-2629(1)	284(1)	37(1)
O2	-2761(2)	-1222(1)	5144(1)	32(1)
N1	-1357(3)	-1011(1)	506(1)	31(1)
C1	1543(4)	1403(2)	2295(1)	40(1)
C2	-2358(3)	113(2)	1607(1)	28(1)
C3	-1768(3)	157(2)	827(1)	31(1)
C4	376(3)	-1634(2)	589(1)	28(1)
C5	2218(3)	-1132(2)	1062(1)	29(1)
C6	1781(3)	-1207(2)	1859(1)	27(1)
C7	-845(3)	-474(1)	3116(1)	25(1)
C8	457(3)	-1112(2)	3568(1)	29(1)
C9	-118(3)	-1378(2)	4247(1)	30(1)
C10	-2036(3)	-1011(1)	4486(1)	26(1)
C11	-3395(3)	-396(2)	4047(1)	30(1)
C12	-2792(3)	-137(2)	3375(1)	29(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A7.

C13	-1388(3)	-1821(2)	5620(1)	36(1)
Si2	-5115(1)	-4696(1)	2091(1)	26(1)
O3	-5617(2)	-8082(1)	619(1)	41(1)
O4	-7830(2)	-3919(1)	5112(1)	36(1)
N2	-6969(3)	-6277(1)	547(1)	34(1)
C14	-3167(4)	-3489(2)	1889(1)	39(1)
C15	-7504(3)	-4655(2)	1463(1)	31(1)
C16	-7054(3)	-5001(2)	689(1)	33(1)
C17	-5428(3)	-6991(2)	748(1)	30(1)
C18	-3453(3)	-6475(2)	1146(1)	32(1)
C19	-3830(3)	-6158(2)	1937(1)	29(1)
C20	-5907(3)	-4464(2)	3031(1)	29(1)
C21	-7857(3)	-4891(2)	3259(1)	34(1)
C22	-8459(3)	-4701(2)	3950(1)	35(1)
C23	-7088(3)	-4072(2)	4444(1)	29(1)
C24	-5153(3)	-3640(2)	4240(1)	34(1)
C25	-4585(3)	-3836(2)	3541(1)	35(1)
C26	-6455(4)	-3304(2)	5642(1)	38(1)

Tabelle A8. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23**.

Si1-C7	1.8728(17)	C7-C8	1.400(2)	O4-C26	1.432(2)
Si1-C2	1.8745(19)	C7-C12	1.402(3)	N2-C17	1.339(2)
Si1-C1	1.876(2)	C8-C9	1.393(2)	N2-C16	1.462(2)
Si1-C6	1.8786(19)	C9-C10	1.382(3)	C15-C16	1.537(2)
O1-C4	1.250(2)	C10-C11	1.393(3)	C17-C18	1.511(3)
O2-C10	1.373(2)	C11-C12	1.386(2)	C18-C19	1.551(2)
O2-C13	1.431(2)	Si2-C14	1.874(2)	C20-C25	1.396(3)
N1-C4	1.329(2)	Si2-C20	1.8768(18)	C20-C21	1.402(3)
N1-C3	1.466(2)	Si2-C15	1.878(2)	C21-C22	1.386(3)
C2-C3	1.540(2)	Si2-C19	1.8854(19)	C22-C23	1.394(3)
C4-C5	1.510(2)	O3-C17	1.250(2)	C23-C24	1.379(3)
C5-C6	1.551(2)	O4-C23	1.373(2)	C24-C25	1.395(3)
C7-Si1-C2	110.31(8)	C12-C7-Si1	121.74(13)	N2-C16-C15	113.31(15)
C7-Si1-C1	110.96(8)	C9-C8-C7	122.12(17)	O3-C17-N2	120.79(17)
C2-Si1-C1	107.60(9)	C10-C9-C8	119.54(16)	O3-C17-C18	119.50(16)
C7-Si1-C6	109.21(8)	O2-C10-C9	124.54(16)	N2-C17-C18	119.70(16)
C2-Si1-C6	110.46(8)	O2-C10-C11	115.41(16)	C17-C18-C19	112.38(16)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A8.

C1-Si1-C6	108.27(10)	C9-C10-C11	120.04(16)	C18-C19-Si2	113.84(12)
C10-O2-C13	117.25(15)	C12-C11-C10	119.53(18)	C25-C20-C21	116.25(16)
C4-N1-C3	127.86(15)	C11-C12-C7	122.19(16)	C25-C20-Si2	121.44(15)
C3-C2-Si1	112.53(13)	C14-Si2-C20	109.00(9)	C21-C20-Si2	122.30(13)
N1-C3-C2	112.88(14)	C14-Si2-C15	109.07(10)	C22-C21-C20	122.31(17)
O1-C4-N1	121.68(16)	C20-Si2-C15	110.25(9)	C21-C22-C23	119.59(18)
O1-C4-C5	118.81(16)	C14-Si2-C19	108.31(9)	O4-C23-C24	124.75(16)
N1-C4-C5	119.51(15)	C20-Si2-C19	111.93(8)	O4-C23-C22	115.39(17)
C4-C5-C6	111.97(15)	C15-Si2-C19	108.23(8)	C24-C23-C22	119.85(16)
C5-C6-Si1	115.23(12)	C23-O4-C26	117.44(16)	C23-C24-C25	119.59(17)
C8-C7-C12	116.56(15)	C17-N2-C16	127.66(16)	C24-C25-C20	122.41(19)
C8-C7-Si1	121.67(14)	C16-C15-Si2	113.73(13)		

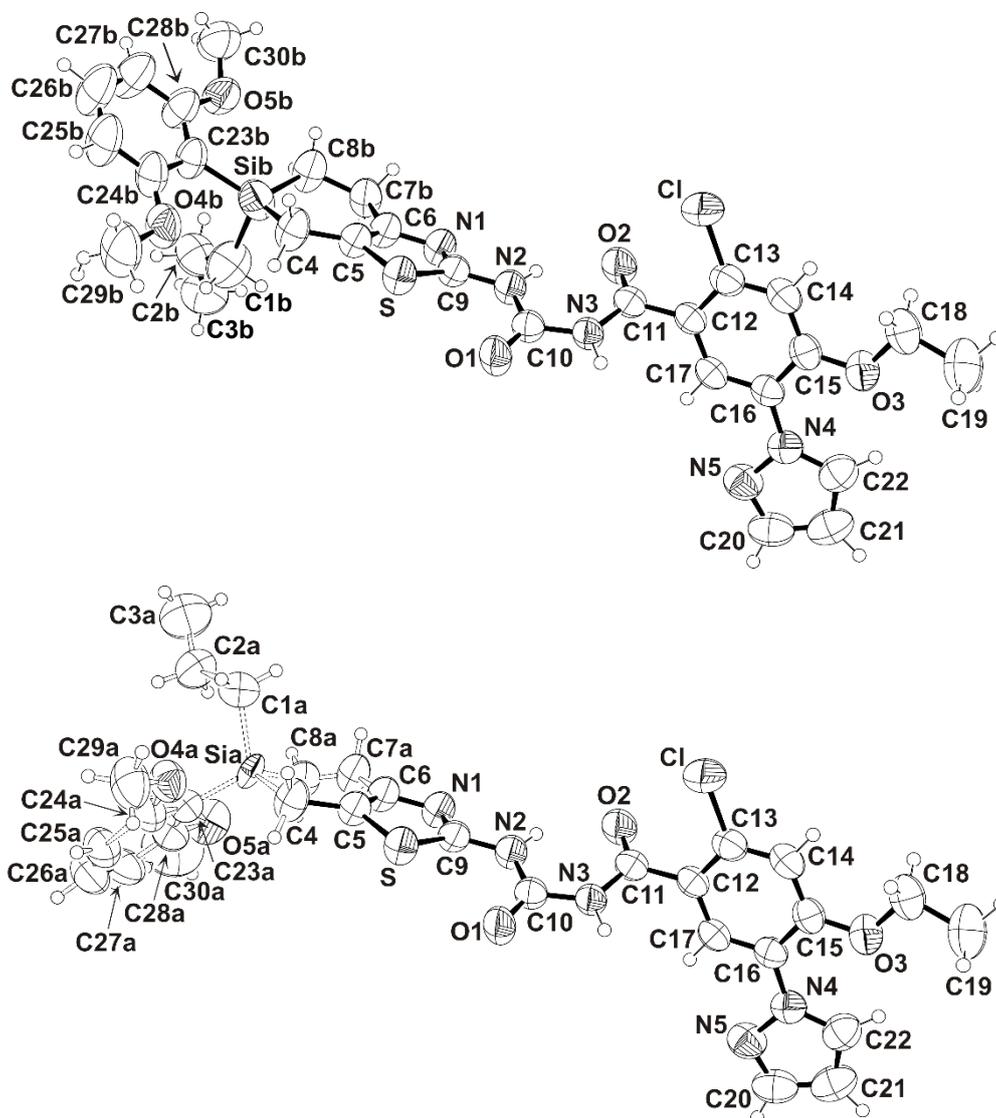
Verbindung **64**

Abb. A4: Molekülstruktur von **64** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird das fehlgeordnete Molekül mit der geringeren Besetzung (Molekül A; 45%) in einer separaten Abbildung (unten) dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben den fehlgeordneten Molekülteil (C1–C3, C7, C8, C23–C30, O4, O5 und Si).

Tabelle A9. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **64**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cl	4726(1)	1132(1)	3377(1)	95(1)
S	6747(1)	8019(1)	3052(1)	67(1)
O1	5358(3)	6406(2)	4323(1)	81(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A9.

O2	3105(2)	4259(2)	3096(1)	78(1)
O3	1745(2)	-945(2)	5584(1)	75(1)
N1	4673(2)	8231(3)	2159(1)	68(1)
N2	4518(2)	6427(2)	3169(1)	63(1)
N3	4030(2)	4708(2)	4161(1)	59(1)
N4	513(2)	1719(2)	5839(1)	62(1)
N5	170(3)	3046(3)	5987(2)	78(1)
C4	7893(3)	10190(4)	2077(2)	81(1)
C5	6744(3)	9233(3)	2238(1)	62(1)
C6	5565(3)	9193(3)	1846(1)	66(1)
C9	5176(3)	7551(3)	2786(1)	59(1)
C10	4685(3)	5898(3)	3896(1)	59(1)
C11	3340(3)	3924(3)	3757(1)	60(1)
C12	2913(3)	2619(3)	4226(1)	57(1)
C13	3488(3)	1303(3)	4099(2)	64(1)
C14	3129(3)	114(3)	4543(2)	68(1)
C15	2147(3)	198(3)	5127(2)	61(1)
C16	1529(2)	1528(3)	5257(1)	56(1)
C17	1935(3)	2706(3)	4810(1)	58(1)
C18	2394(4)	-2309(3)	5473(2)	84(1)
C19	1826(5)	-3347(4)	6085(3)	115(1)
C20	-767(3)	2909(4)	6542(2)	86(1)
C21	-1047(4)	1536(5)	6750(2)	92(1)
C22	-211(3)	797(4)	6294(2)	80(1)
SiA	7485(3)	11620(5)	1248(2)	54(1)
SiB	7514(6)	11534(6)	1212(3)	94(2)
C1A	8485(11)	11136(10)	343(5)	109(3)
C2A	8270(30)	12560(20)	-376(13)	121(5)
C3A	8480(30)	12660(20)	-1169(12)	169(7)
C7A	5100(20)	10311(19)	1195(9)	78(3)
C8A	5558(8)	11508(8)	1074(4)	78(2)
C1B	6429(10)	13205(10)	1563(5)	123(3)
C2B	6066(16)	14518(19)	1019(12)	110(4)
C3B	4633(10)	15376(15)	1140(8)	124(3)
C7B	5183(19)	9996(15)	1060(7)	78(2)
C8B	6346(7)	10829(8)	683(3)	87(2)
O4A	10266(11)	11885(10)	1798(7)	84(2)
O5A	5671(12)	14279(16)	1075(9)	112(3)
C23A	7981(7)	13164(7)	1475(3)	68(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A9.

C24A	9331(8)	13165(8)	1801(4)	72(1)
C25A	9690(9)	14301(9)	2071(5)	91(2)
C26A	8742(10)	15464(9)	2034(5)	101(2)
C27A	7392(9)	15551(9)	1708(5)	98(2)
C28A	7060(8)	14386(8)	1449(4)	78(2)
C29A	11627(9)	11864(11)	2060(7)	111(3)
C30A	5330(20)	15700(20)	1099(15)	201(8)
O4B	10003(10)	12288(10)	1944(5)	95(2)
O5B	8228(11)	12062(9)	-398(5)	94(2)
C23B	9160(6)	12191(6)	766(3)	76(1)
C24B	10288(6)	12432(7)	1203(4)	87(1)
C25B	11540(7)	12811(9)	876(5)	112(2)
C26B	11708(8)	12956(11)	114(5)	127(2)
C27B	10623(8)	12784(11)	-331(5)	121(2)
C28B	9382(7)	12360(8)	-6(4)	90(2)
C29B	11064(11)	12601(13)	2428(6)	136(3)
C30B	8611(17)	11848(14)	-1126(8)	132(4)

Tabelle A10. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **64**.

Cl-C13	1.745(3)	C19-H19B	0.9800	C8B-H8D	0.9900
S-C9	1.721(3)	C19-H19C	0.9800	O4A-C29A	1.393(14)
S-C5	1.732(3)	C20-C21	1.382(5)	O4A-C24A	1.441(12)
O1-C10	1.218(3)	C20-H20	0.9500	O5A-C30A	1.39(3)
O2-C11	1.208(3)	C21-C22	1.357(5)	O5A-C28A	1.529(14)
O3-C15	1.360(3)	C21-H21	0.9500	C23A-C28A	1.385(10)
O3-C18	1.435(4)	C22-H22	0.9500	C23A-C24A	1.434(10)
N1-C9	1.292(3)	SiA-C23A	1.740(8)	C24A-C25A	1.360(10)
N1-C6	1.379(3)	SiA-C8A	1.891(8)	C25A-C26A	1.354(12)
N2-C10	1.340(3)	SiA-C1A	1.960(9)	C25A-H25A	0.9500
N2-C9	1.399(3)	SiB-C8B	1.758(8)	C26A-C27A	1.421(12)
N2-H2	0.8800	SiB-C23B	1.871(7)	C26A-H26A	0.9500
N3-C11	1.371(3)	SiB-C1B	1.998(11)	C27A-C28A	1.366(11)
N3-C10	1.388(3)	C1A-C2A	1.73(2)	C27A-H27A	0.9500
N3-H3	0.8800	C1A-H1A	0.9900	C29A-H29A	0.9800
N4-C22	1.351(4)	C1A-H1B	0.9900	C29A-H29B	0.9800
N4-N5	1.359(3)	C2A-C3A	1.43(3)	C29A-H29C	0.9800
N4-C16	1.426(3)	C2A-H2A	0.9900	C30A-H30A	0.9800
N5-C20	1.321(4)	C2A-H2B	0.9900	C30A-H30B	0.9800

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A10.

C4-C5	1.510(4)	C3A-H3A	0.9800	C30A-H30C	0.9800
C4-SiB	1.884(6)	C3A-H3B	0.9800	O4B-C24B	1.346(12)
C4-SiA	1.889(4)	C3A-H3C	0.9800	O4B-C29B	1.448(11)
C4-H4A	0.9900	C7A-C8A	1.274(18)	O5B-C30B	1.396(15)
C4-H4B	0.9900	C7A-H7A	0.9900	O5B-C28B	1.411(12)
C5-C6	1.356(3)	C7A-H7B	0.9900	C23B-C28B	1.392(8)
C6-C7A	1.506(19)	C8A-H8A	0.9900	C23B-C24B	1.419(8)
C6-C7B	1.540(15)	C8A-H8B	0.9900	C24B-C25B	1.377(9)
C11-C12	1.498(4)	C1B-C2B	1.49(2)	C25B-C26B	1.368(11)
C12-C13	1.381(4)	C1B-H1C	0.9900	C25B-H25B	0.9500
C12-C17	1.390(4)	C1B-H1D	0.9900	C26B-C27B	1.373(11)
C13-C14	1.368(4)	C2B-C3B	1.54(2)	C26B-H26B	0.9500
C14-C15	1.391(4)	C2B-H2C	0.9900	C27B-C28B	1.380(9)
C14-H14	0.9500	C2B-H2D	0.9900	C27B-H27B	0.9500
C15-C16	1.406(4)	C3B-H3D	0.9800	C29B-H29D	0.9800
C16-C17	1.378(4)	C3B-H3E	0.9800	C29B-H29E	0.9800
C17-H17	0.9500	C3B-H3F	0.9800	C29B-H29F	0.9800
C18-C19	1.504(5)	C7B-C8B	1.527(17)	C30B-H30D	0.9800
C18-H18A	0.9900	C7B-H7C	0.9900	C30B-H30E	0.9800
C18-H18B	0.9900	C7B-H7D	0.9900	C30B-H30F	0.9800
C19-H19A	0.9800	C8B-H8C	0.9900		
C9-S-C5	88.84(12)	C22-C21-H21	127.5	C7B-C8B-SiB	121.3(6)
C15-O3-C18	118.4(2)	C20-C21-H21	127.5	C7B-C8B-H8C	107.0
C9-N1-C6	110.0(2)	N4-C22-C21	107.3(3)	SiB-C8B-H8C	107.0
C10-N2-C9	125.1(2)	N4-C22-H22	126.4	C7B-C8B-H8D	107.0
C10-N2-H2	117.5	C21-C22-H22	126.4	SiB-C8B-H8D	107.0
C9-N2-H2	117.5	C23A-SiA-C4	107.5(3)	H8C-C8B-H8D	106.7
C11-N3-C10	128.0(2)	C23A-SiA-C8A	119.3(4)	C29A-O4A-C24A	116.7(9)
C11-N3-H3	116.0	C4-SiA-C8A	102.8(3)	C30A-O5A-C28A	87.3(13)
C10-N3-H3	116.0	C23A-SiA-C1A	111.1(4)	C28A-C23A-C24A	116.2(6)
C22-N4-N5	111.2(2)	C4-SiA-C1A	111.1(4)	C28A-C23A-SiA	123.0(5)
C22-N4-C16	131.4(3)	C8A-SiA-C1A	104.8(4)	C24A-C23A-SiA	120.2(5)
N5-N4-C16	117.3(2)	C8B-SiB-C23B	120.2(4)	C25A-C24A-C23A	122.0(7)
C20-N5-N4	104.2(3)	C8B-SiB-C4	105.8(3)	C25A-C24A-O4A	123.8(8)
C5-C4-SiB	111.7(2)	C23B-SiB-C4	112.3(3)	C23A-C24A-O4A	114.2(7)
C5-C4-SiA	112.6(2)	C8B-SiB-C1B	106.8(5)	C26A-C25A-C24A	119.0(8)
C5-C4-H4A	109.1	C23B-SiB-C1B	104.8(4)	C26A-C25A-H25A	120.5
SiA-C4-H4A	109.1	C4-SiB-C1B	106.0(4)	C24A-C25A-H25A	120.5

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A10.

C5-C4-H4B	109.1	C2A-C1A-SiA	109.9(10)	C25A-C26A-C27A	122.2(7)
SiA-C4-H4B	109.1	C2A-C1A-H1A	109.7	C25A-C26A-H26A	118.9
H4A-C4-H4B	107.8	SiA-C1A-H1A	109.7	C27A-C26A-H26A	118.9
C6-C5-C4	129.8(2)	C2A-C1A-H1B	109.7	C28A-C27A-C26A	117.2(8)
C6-C5-S	109.2(2)	SiA-C1A-H1B	109.7	C28A-C27A-H27A	121.4
C4-C5-S	120.91(19)	H1A-C1A-H1B	108.2	C26A-C27A-H27A	121.4
C5-C6-N1	116.1(2)	C3A-C2A-C1A	131.7(17)	C27A-C28A-C23A	123.3(7)
C5-C6-C7A	122.0(7)	C3A-C2A-H2A	104.3	C27A-C28A-O5A	124.9(9)
N1-C6-C7A	120.8(7)	C1A-C2A-H2A	104.3	C23A-C28A-O5A	111.7(8)
C5-C6-C7B	127.3(7)	C3A-C2A-H2B	104.3	O4A-C29A-H29A	109.5
N1-C6-C7B	116.4(6)	C1A-C2A-H2B	104.3	O4A-C29A-H29B	109.5
N1-C9-N2	120.1(2)	H2A-C2A-H2B	105.6	H29A-C29A-H29B	109.5
N1-C9-S	115.9(2)	C2A-C3A-H3A	109.5	O4A-C29A-H29C	109.5
N2-C9-S	123.78(18)	C2A-C3A-H3B	109.5	H29A-C29A-H29C	109.5
O1-C10-N2	123.8(2)	H3A-C3A-H3B	109.5	H29B-C29A-H29C	109.5
O1-C10-N3	119.7(2)	C2A-C3A-H3C	109.5	O5A-C30A-H30A	109.5
N2-C10-N3	116.5(2)	H3A-C3A-H3C	109.5	O5A-C30A-H30B	109.5
O2-C11-N3	123.3(2)	H3B-C3A-H3C	109.5	H30A-C30A-H30B	109.5
O2-C11-C12	124.2(2)	C8A-C7A-C6	123.2(12)	O5A-C30A-H30C	109.5
N3-C11-C12	112.5(2)	C8A-C7A-H7A	106.5	H30A-C30A-H30C	109.5
C13-C12-C17	118.2(2)	C6-C7A-H7A	106.5	H30B-C30A-H30C	109.5
C13-C12-C11	121.3(2)	C8A-C7A-H7B	106.5	C24B-O4B-C29B	117.9(8)
C17-C12-C11	120.5(2)	C6-C7A-H7B	106.5	C30B-O5B-C28B	111.8(9)
C14-C13-C12	121.1(2)	H7A-C7A-H7B	106.5	C28B-C23B-C24B	116.8(5)
C14-C13-C1	118.7(2)	C7A-C8A-SiA	118.9(10)	C28B-C23B-SiB	121.5(4)
C12-C13-C1	120.1(2)	C7A-C8A-H8A	107.6	C24B-C23B-SiB	121.5(5)
C13-C14-C15	120.8(2)	SiA-C8A-H8A	107.6	O4B-C24B-C25B	124.4(7)
C13-C14-H14	119.6	C7A-C8A-H8B	107.6	O4B-C24B-C23B	114.3(6)
C15-C14-H14	119.6	SiA-C8A-H8B	107.6	C25B-C24B-C23B	121.3(7)
O3-C15-C14	123.4(2)	H8A-C8A-H8B	107.0	C26B-C25B-C24B	119.6(7)
O3-C15-C16	117.6(2)	C2B-C1B-SiB	119.8(10)	C26B-C25B-H25B	120.2
C14-C15-C16	119.0(2)	C2B-C1B-H1C	107.4	C24B-C25B-H25B	120.2
C17-C16-C15	118.8(2)	SiB-C1B-H1C	107.4	C25B-C26B-C27B	120.8(7)
C17-C16-N4	118.1(2)	C2B-C1B-H1D	107.4	C25B-C26B-H26B	119.6
C15-C16-N4	123.0(2)	SiB-C1B-H1D	107.4	C27B-C26B-H26B	119.6
C16-C17-C12	122.0(2)	H1C-C1B-H1D	106.9	C26B-C27B-C28B	119.9(7)
C16-C17-H17	119.0	C1B-C2B-C3B	116.8(15)	C26B-C27B-H27B	120.1
C12-C17-H17	119.0	C1B-C2B-H2C	108.1	C28B-C27B-H27B	120.1
O3-C18-C19	106.6(3)	C3B-C2B-H2C	108.1	C27B-C28B-C23B	121.4(6)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A10.

O3-C18-H18A	110.4	C1B-C2B-H2D	108.1	C27B-C28B-O5B	125.4(7)
C19-C18-H18A	110.4	C3B-C2B-H2D	108.1	C23B-C28B-O5B	113.2(6)
O3-C18-H18B	110.4	H2C-C2B-H2D	107.3	O4B-C29B-H29D	109.5
C19-C18-H18B	110.4	C2B-C3B-H3D	109.5	O4B-C29B-H29E	109.5
H18A-C18-H18B	108.6	C2B-C3B-H3E	109.5	H29D-C29B-H29E	109.5
C18-C19-H19A	109.5	H3D-C3B-H3E	109.5	O4B-C29B-H29F	109.5
C18-C19-H19B	109.5	C2B-C3B-H3F	109.5	H29D-C29B-H29F	109.5
H19A-C19-H19B	109.5	H3D-C3B-H3F	109.5	H29E-C29B-H29F	109.5
C18-C19-H19C	109.5	H3E-C3B-H3F	109.5	O5B-C30B-H30D	109.5
H19A-C19-H19C	109.5	C8B-C7B-C6	113.8(11)	O5B-C30B-H30E	109.5
H19B-C19-H19C	109.5	C8B-C7B-H7C	108.8	H30D-C30B-H30E	109.5
N5-C20-C21	112.3(3)	C6-C7B-H7C	108.8	O5B-C30B-H30F	109.5
N5-C20-H20	123.8	C8B-C7B-H7D	108.8	H30D-C30B-H30F	109.5
C21-C20-H20	123.8	C6-C7B-H7D	108.8	H30E-C30B-H30F	109.5
C22-C21-C20	105.0(3)	H7C-C7B-H7D	107.7		

Verbindung 67

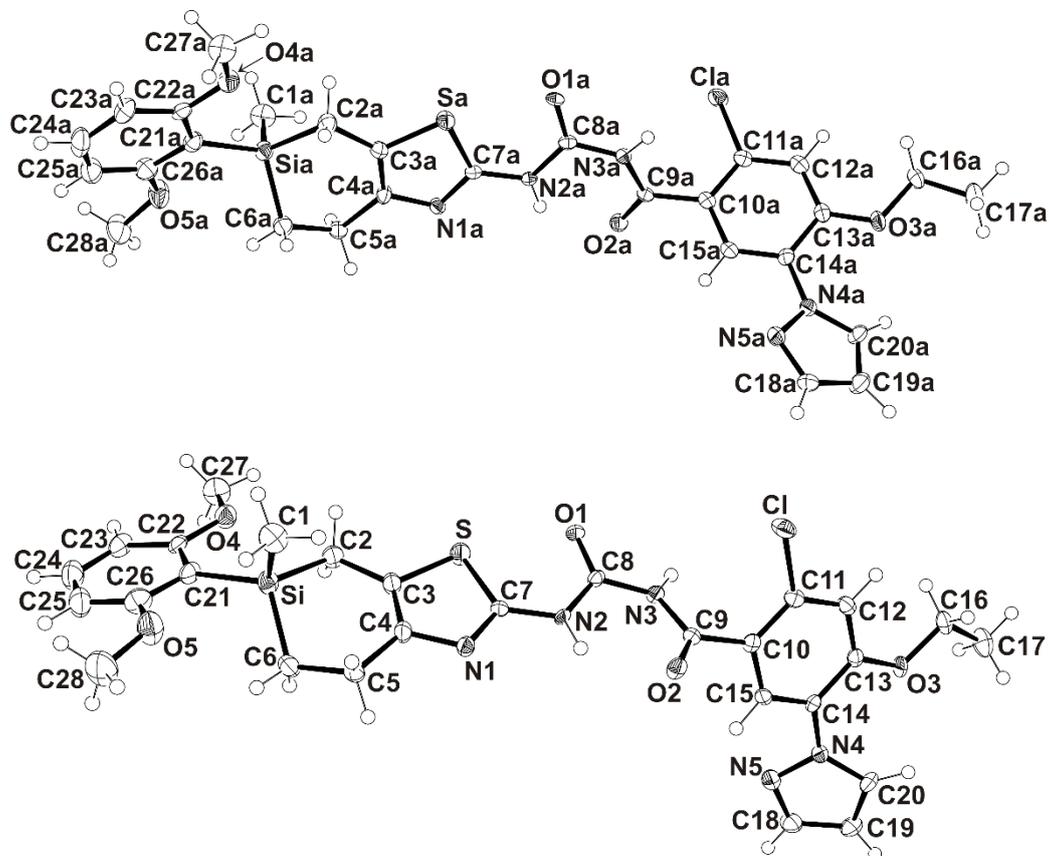


Abb. A5: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **67** im Kristall (*Molekül I*, unten; *Molekül II*, oben) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der *Moleküle I* und *II* im Kristall wieder.

Tabelle A11. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **67**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	5594(1)	3542(1)	10626(1)	24(1)
S	7324(1)	2772(1)	8774(1)	25(1)
Cl	8117(1)	-202(1)	6105(1)	26(1)
N1	4737(4)	2229(3)	8684(2)	18(1)
N2	5922(4)	1817(3)	7773(2)	16(1)
N3	7077(4)	1520(3)	6811(2)	16(1)
N4	5294(4)	1862(3)	4201(2)	19(1)
N5	4968(4)	2689(3)	4403(2)	25(1)
O1	8228(3)	2029(2)	7718(2)	20(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A11.

O2	4866(3)	825(2)	6704(2)	22(1)
O3	7193(3)	811(2)	3800(1)	21(1)
O4	8132(4)	5056(2)	10872(2)	29(1)
O5	3813(4)	3816(3)	11678(2)	42(1)
C1	5513(6)	2377(4)	11002(3)	35(1)
C2	6890(5)	3663(4)	9944(2)	26(1)
C3	6281(5)	3086(3)	9385(2)	22(1)
C4	4960(5)	2730(3)	9259(2)	22(1)
C5	3729(5)	2844(3)	9667(2)	20(1)
C6	3996(5)	3624(4)	10163(3)	28(1)
C7	5886(5)	2207(3)	8387(2)	19(1)
C8	7122(4)	1789(3)	7460(2)	16(1)
C9	5996(4)	1069(3)	6470(2)	14(1)
C10	6300(4)	927(3)	5767(2)	16(1)
C11	7250(5)	399(3)	5552(2)	19(1)
C12	7535(5)	305(3)	4900(2)	19(1)
C13	6896(4)	787(3)	4444(2)	17(1)
C14	5913(5)	1326(3)	4652(2)	17(1)
C15	5608(4)	1367(3)	5304(2)	17(1)
C16	8154(5)	249(3)	3564(2)	23(1)
C17	8352(6)	471(4)	2855(3)	35(1)
C18	4421(5)	3017(4)	3884(2)	27(1)
C19	4367(5)	2411(4)	3354(2)	28(1)
C20	4936(5)	1687(4)	3572(2)	23(1)
C21	5944(5)	4466(3)	11256(2)	24(1)
C22	7107(5)	5140(3)	11302(2)	22(1)
C23	7188(6)	5839(3)	11763(2)	26(1)
C24	6092(6)	5861(4)	12182(3)	38(1)
C25	4980(6)	5211(4)	12163(3)	38(1)
C26	4910(6)	4517(4)	11713(3)	32(1)
C27	9302(6)	5737(4)	10875(3)	38(1)
C28	2631(7)	3898(5)	12045(3)	55(2)
SiA	597(1)	3543(1)	4378(1)	22(1)
SA	2325(1)	2778(1)	6230(1)	23(1)
CIA	3117(1)	-202(1)	8898(1)	27(1)
N1A	-258(4)	2232(3)	6322(2)	17(1)
N2A	923(4)	1820(3)	7232(2)	16(1)
N3A	2076(4)	1524(3)	8194(2)	15(1)
N4A	289(4)	1870(3)	10804(2)	19(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A11.

N5A	-28(4)	2694(3)	10603(2)	25(1)
O1A	3232(3)	2037(2)	7290(2)	20(1)
O2A	-127(3)	823(2)	8302(2)	22(1)
O3A	2189(3)	817(2)	11203(2)	21(1)
O4A	3134(3)	5052(2)	4128(2)	26(1)
O5A	-1181(4)	3832(3)	3329(2)	38(1)
C1A	517(6)	2382(3)	4004(3)	32(1)
C2A	1886(5)	3663(4)	5057(2)	26(1)
C3A	1272(5)	3085(3)	5618(2)	20(1)
C4A	-44(5)	2736(3)	5748(2)	20(1)
C5A	-1268(5)	2840(3)	5342(2)	20(1)
C6A	-1008(5)	3622(4)	4840(2)	25(1)
C7A	889(5)	2212(3)	6623(2)	18(1)
C8A	2124(4)	1793(3)	7546(2)	16(1)
C9A	998(4)	1068(3)	8532(2)	15(1)
C10A	1292(4)	927(3)	9238(2)	15(1)
C11A	2254(5)	396(3)	9453(2)	18(1)
C12A	2532(5)	313(3)	10102(2)	19(1)
C13A	1897(5)	795(3)	10562(2)	17(1)
C14A	907(4)	1328(3)	10355(2)	16(1)
C15A	606(4)	1368(3)	9703(2)	16(1)
C16A	3149(5)	254(3)	11439(2)	22(1)
C17A	3344(6)	480(4)	12146(2)	36(1)
C18A	-585(5)	3020(4)	11123(2)	27(1)
C19A	-641(5)	2414(4)	11655(2)	29(1)
C20A	-71(5)	1690(4)	11436(2)	24(1)
C21A	944(5)	4475(3)	3747(2)	24(1)
C22A	2102(5)	5138(3)	3702(2)	21(1)
C23A	2203(6)	5839(3)	3243(2)	26(1)
C24A	1115(6)	5870(4)	2824(3)	36(1)
C25A	-21(6)	5222(4)	2840(3)	34(1)
C26A	-89(5)	4526(4)	3288(2)	28(1)
C27A	4320(6)	5726(4)	4135(3)	35(1)
C28A	-2378(6)	3910(5)	2964(3)	50(2)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A12. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **67**.

Si-C6	1.866(5)	C16-H16A	0.9900	O5A-C26A	1.374(6)
Si-C21	1.871(5)	C16-H16B	0.9900	O5A-C28A	1.422(7)
Si-C1	1.871(6)	C17-H17A	0.9800	C1A-H1AA	0.9800
Si-C2	1.893(5)	C17-H17B	0.9800	C1A-H1AB	0.9800
S-C7	1.732(5)	C17-H17C	0.9800	C1A-H1AC	0.9800
S-C3	1.733(5)	C18-C19	1.404(7)	C2A-C3A	1.506(6)
Cl-C11	1.744(5)	C18-H18	0.9500	C2A-H2AB	0.9900
N1-C7	1.297(6)	C19-C20	1.356(7)	C2A-H2AC	0.9900
N1-C4	1.391(6)	C19-H19	0.9500	C3A-C4A	1.355(6)
N2-C8	1.358(6)	C20-H20	0.9500	C4A-C5A	1.499(6)
N2-C7	1.388(6)	C21-C26	1.402(7)	C5A-C6A	1.540(6)
N2-H2	0.8800	C21-C22	1.405(7)	C5A-H5AA	0.9900
N3-C9	1.366(6)	C22-C23	1.393(7)	C5A-H5AB	0.9900
N3-C8	1.390(6)	C23-C24	1.391(8)	C6A-H6AA	0.9900
N3-H3	0.8800	C23-H23	0.9500	C6A-H6AB	0.9900
N4-C20	1.354(6)	C24-C25	1.347(9)	C9A-C10A	1.500(6)
N4-N5	1.371(5)	C24-H24	0.9500	C10A-C15A	1.389(6)
N4-C14	1.416(6)	C25-C26	1.370(8)	C10A-C11A	1.393(6)
N5-C18	1.321(6)	C25-H25	0.9500	C11A-C12A	1.371(6)
O1-C8	1.221(5)	C27-H27A	0.9800	C12A-C13A	1.388(7)
O2-C9	1.222(5)	C27-H27B	0.9800	C12A-H12A	0.9500
O3-C13	1.354(5)	C27-H27C	0.9800	C13A-C14A	1.412(6)
O3-C16	1.438(5)	C28-H28A	0.9800	C14A-C15A	1.376(6)
O4-C22	1.365(6)	C28-H28B	0.9800	C15A-H15A	0.9500
O4-C27	1.414(7)	C28-H28C	0.9800	C16A-C17A	1.495(7)
O5-C26	1.382(7)	SiA-C1A	1.864(5)	C16A-H16C	0.9900
O5-C28	1.415(7)	SiA-C6A	1.872(5)	C16A-H16D	0.9900
C1-H1A	0.9800	SiA-C2A	1.882(5)	C17A-H17D	0.9800
C1-H1B	0.9800	SiA-C21A	1.882(5)	C17A-H17E	0.9800
C1-H1C	0.9800	SA-C7A	1.737(5)	C17A-H17F	0.9800
C2-C3	1.499(7)	SA-C3A	1.737(5)	C18A-C19A	1.407(7)
C2-H2A	0.9900	ClA-C11A	1.742(5)	C18A-H18A	0.9500
C2-H2B	0.9900	N1A-C7A	1.299(6)	C19A-C20A	1.357(7)
C3-C4	1.360(7)	N1A-C4A	1.392(5)	C19A-H19A	0.9500
C4-C5	1.512(6)	N2A-C8A	1.359(6)	C20A-H20A	0.9500
C5-C6	1.527(7)	N2A-C7A	1.382(5)	C21A-C22A	1.393(7)
C5-H5A	0.9900	N2A-H2AA	0.8800	C21A-C26A	1.401(7)
C5-H5B	0.9900	N3A-C9A	1.365(5)	C22A-C23A	1.391(6)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A12.

C6-H6A	0.9900	N3A-C8A	1.387(5)	C23A-C24A	1.386(8)
C6-H6B	0.9900	N3A-H3A	0.8800	C23A-H23A	0.9500
C9-C10	1.496(6)	N4A-C20A	1.362(6)	C24A-C25A	1.362(8)
C10-C11	1.381(6)	N4A-N5A	1.364(5)	C24A-H24A	0.9500
C10-C15	1.389(6)	N4A-C14A	1.419(6)	C25A-C26A	1.373(7)
C11-C12	1.381(6)	N5A-C18A	1.325(6)	C25A-H25A	0.9500
C12-C13	1.386(6)	O1A-C8A	1.223(5)	C27A-H27D	0.9800
C12-H12	0.9500	O2A-C9A	1.215(5)	C27A-H27E	0.9800
C13-C14	1.412(6)	O3A-C13A	1.348(5)	C27A-H27F	0.9800
C14-C15	1.378(6)	O3A-C16A	1.438(5)	C28A-H28D	0.9800
C15-H15	0.9500	O4A-C22A	1.366(6)	C28A-H28E	0.9800
C16-C17	1.500(7)	O4A-C27A	1.420(6)	C28A-H28F	0.9800
C6-Si-C21	111.8(2)	H17A-C17-H17B	109.5	C6A-C5A-H5AB	108.8
C6-Si-C1	110.5(3)	C16-C17-H17C	109.5	H5AA-C5A-H5AB	107.7
C21-Si-C1	111.0(2)	H17A-C17-H17C	109.5	C5A-C6A-SiA	110.0(3)
C6-Si-C2	100.8(2)	H17B-C17-H17C	109.5	C5A-C6A-H6AA	109.7
C21-Si-C2	113.3(2)	N5-C18-C19	111.9(5)	SiA-C6A-H6AA	109.7
C1-Si-C2	109.1(2)	N5-C18-H18	124.1	C5A-C6A-H6AB	109.7
C7-S-C3	88.8(2)	C19-C18-H18	124.1	SiA-C6A-H6AB	109.7
C7-N1-C4	110.1(4)	C20-C19-C18	105.2(4)	H6AA-C6A-H6AB	108.2
C8-N2-C7	121.3(4)	C20-C19-H19	127.4	N1A-C7A-N2A	121.2(4)
C8-N2-H2	119.3	C18-C19-H19	127.4	N1A-C7A-SA	115.1(3)
C7-N2-H2	119.3	N4-C20-C19	107.1(4)	N2A-C7A-SA	123.5(3)
C9-N3-C8	128.3(4)	N4-C20-H20	126.4	O1A-C8A-N2A	122.6(4)
C9-N3-H3	115.9	C19-C20-H20	126.4	O1A-C8A-N3A	119.3(4)
C8-N3-H3	115.9	C26-C21-C22	116.5(4)	N2A-C8A-N3A	118.0(4)
C20-N4-N5	111.6(4)	C26-C21-Si	116.4(4)	O2A-C9A-N3A	124.3(4)
C20-N4-C14	129.9(4)	C22-C21-Si	126.9(4)	O2A-C9A-C10A	121.5(4)
N5-N4-C14	118.5(4)	O4-C22-C23	123.1(5)	N3A-C9A-C10A	114.1(4)
C18-N5-N4	104.2(4)	O4-C22-C21	115.9(4)	C15A-C10A-C11A	118.0(4)
C13-O3-C16	118.4(4)	C23-C22-C21	121.1(5)	C15A-C10A-C9A	118.7(4)
C22-O4-C27	118.4(4)	C24-C23-C22	118.7(5)	C11A-C10A-C9A	123.2(4)
C26-O5-C28	118.5(5)	C24-C23-H23	120.6	C12A-C11A-C10A	121.5(4)
Si-C1-H1A	109.5	C22-C23-H23	120.6	C12A-C11A-C1A	118.1(3)
Si-C1-H1B	109.5	C25-C24-C23	121.6(5)	C10A-C11A-C1A	120.4(3)
H1A-C1-H1B	109.5	C25-C24-H24	119.2	C11A-C12A-C13A	120.3(4)
Si-C1-H1C	109.5	C23-C24-H24	119.2	C11A-C12A-H12A	119.9
H1A-C1-H1C	109.5	C24-C25-C26	119.5(5)	C13A-C12A-H12A	119.9

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A12.

H1B-C1-H1C	109.5	C24-C25-H25	120.2	O3A-C13A-C12A	124.5(4)
C3-C2-Si	107.7(3)	C26-C25-H25	120.2	O3A-C13A-C14A	116.5(4)
C3-C2-H2A	110.2	C25-C26-O5	122.4(5)	C12A-C13A-C14A	119.0(4)
Si-C2-H2A	110.2	C25-C26-C21	122.4(5)	C15A-C14A-C13A	119.4(4)
C3-C2-H2B	110.2	O5-C26-C21	115.2(5)	C15A-C14A-N4A	119.6(4)
Si-C2-H2B	110.2	O4-C27-H27A	109.5	C13A-C14A-N4A	120.8(4)
H2A-C2-H2B	108.5	O4-C27-H27B	109.5	C14A-C15A-C10A	121.6(4)
C4-C3-C2	130.2(4)	H27A-C27-H27B	109.5	C14A-C15A-H15A	119.2
C4-C3-S	109.8(4)	O4-C27-H27C	109.5	C10A-C15A-H15A	119.2
C2-C3-S	120.0(4)	H27A-C27-H27C	109.5	O3A-C16A-C17A	105.8(4)
C3-C4-N1	115.6(4)	H27B-C27-H27C	109.5	O3A-C16A-H16C	110.6
C3-C4-C5	126.8(4)	O5-C28-H28A	109.5	C17A-C16A-H16C	110.6
N1-C4-C5	117.7(4)	O5-C28-H28B	109.5	O3A-C16A-H16D	110.6
C4-C5-C6	113.7(4)	H28A-C28-H28B	109.5	C17A-C16A-H16D	110.6
C4-C5-H5A	108.8	O5-C28-H28C	109.5	H16C-C16A-H16D	108.7
C6-C5-H5A	108.8	H28A-C28-H28C	109.5	C16A-C17A-H17D	109.5
C4-C5-H5B	108.8	H28B-C28-H28C	109.5	C16A-C17A-H17E	109.5
C6-C5-H5B	108.8	C1A-SiA-C6A	110.3(2)	H17D-C17A-H17E	109.5
H5A-C5-H5B	107.7	C1A-SiA-C2A	108.9(2)	C16A-C17A-H17F	109.5
C5-C6-Si	110.1(3)	C6A-SiA-C2A	100.9(2)	H17D-C17A-H17F	109.5
C5-C6-H6A	109.6	C1A-SiA-C21A	111.2(2)	H17E-C17A-H17F	109.5
Si-C6-H6A	109.6	C6A-SiA-C21A	111.6(2)	N5A-C18A-C19A	112.1(4)
C5-C6-H6B	109.6	C2A-SiA-C21A	113.3(2)	N5A-C18A-H18A	123.9
Si-C6-H6B	109.6	C7A-SA-C3A	88.9(2)	C19A-C18A-H18A	123.9
H6A-C6-H6B	108.2	C7A-N1A-C4A	110.6(4)	C20A-C19A-C18A	105.0(4)
N1-C7-N2	121.1(4)	C8A-N2A-C7A	121.2(4)	C20A-C19A-H19A	127.5
N1-C7-S	115.7(3)	C8A-N2A-H2AA	119.4	C18A-C19A-H19A	127.5
N2-C7-S	123.0(3)	C7A-N2A-H2AA	119.4	C19A-C20A-N4A	106.9(4)
O1-C8-N2	122.6(4)	C9A-N3A-C8A	128.4(4)	C19A-C20A-H20A	126.6
O1-C8-N3	119.1(4)	C9A-N3A-H3A	115.8	N4A-C20A-H20A	126.6
N2-C8-N3	118.2(4)	C8A-N3A-H3A	115.8	C22A-C21A-C26A	116.7(4)
O2-C9-N3	123.8(4)	C20A-N4A-N5A	112.0(4)	C22A-C21A-SiA	126.7(4)
O2-C9-C10	122.4(4)	C20A-N4A-C14A	129.3(4)	C26A-C21A-SiA	116.6(4)
N3-C9-C10	113.8(4)	N5A-N4A-C14A	118.7(3)	O4A-C22A-C23A	122.2(4)
C11-C10-C15	118.1(4)	C18A-N5A-N4A	103.9(4)	O4A-C22A-C21A	116.1(4)
C11-C10-C9	123.8(4)	C13A-O3A-C16A	118.3(4)	C23A-C22A-C21A	121.6(5)
C15-C10-C9	118.1(4)	C22A-O4A-C27A	119.5(4)	C24A-C23A-C22A	118.5(5)
C10-C11-C12	122.2(4)	C26A-O5A-C28A	118.7(4)	C24A-C23A-H23A	120.7
C10-C11-C1	120.5(3)	SiA-C1A-H1AA	109.5	C22A-C23A-H23A	120.7

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Fortsetzung Tab. A12.

C12-C11-C1	117.2(3)	SiA-C1A-H1AB	109.5	C25A-C24A-C23A	121.7(5)
C11-C12-C13	119.3(4)	H1AA-C1A-H1AB	109.5	C25A-C24A-H24A	119.1
C11-C12-H12	120.4	SiA-C1A-H1AC	109.5	C23A-C24A-H24A	119.1
C13-C12-H12	120.4	H1AA-C1A-H1AC	109.5	C24A-C25A-C26A	118.8(5)
O3-C13-C12	124.0(4)	H1AB-C1A-H1AC	109.5	C24A-C25A-H25A	120.6
O3-C13-C14	116.6(4)	C3A-C2A-SiA	107.7(3)	C26A-C25A-H25A	120.6
C12-C13-C14	119.4(4)	C3A-C2A-H2AB	110.2	C25A-C26A-O5A	122.7(5)
C15-C14-C13	119.6(4)	SiA-C2A-H2AB	110.2	C25A-C26A-C21A	122.5(5)
C15-C14-N4	119.7(4)	C3A-C2A-H2AC	110.2	O5A-C26A-C21A	114.8(4)
C13-C14-N4	120.6(4)	SiA-C2A-H2AC	110.2	O4A-C27A-H27D	109.5
C14-C15-C10	121.2(4)	H2AB-C2A-H2AC	108.5	O4A-C27A-H27E	109.5
C14-C15-H15	119.4	C4A-C3A-C2A	130.6(4)	H27D-C27A-H27E	109.5
C10-C15-H15	119.4	C4A-C3A-SA	109.9(3)	O4A-C27A-H27F	109.5
O3-C16-C17	106.2(4)	C2A-C3A-SA	119.6(3)	H27D-C27A-H27F	109.5
O3-C16-H16A	110.5	C3A-C4A-N1A	115.5(4)	H27E-C27A-H27F	109.5
C17-C16-H16A	110.5	C3A-C4A-C5A	126.8(4)	O5A-C28A-H28D	109.5
O3-C16-H16B	110.5	N1A-C4A-C5A	117.7(4)	O5A-C28A-H28E	109.5
C17-C16-H16B	110.5	C4A-C5A-C6A	113.7(4)	H28D-C28A-H28E	109.5
H16A-C16-H16B	108.7	C4A-C5A-H5AA	108.8	O5A-C28A-H28F	109.5
C16-C17-H17A	109.5	C6A-C5A-H5AA	108.8	H28D-C28A-H28F	109.5
C16-C17-H17B	109.5	C4A-C5A-H5AB	108.8	H28E-C28A-H28F	109.5

11 Anhang B: Daten der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung 37

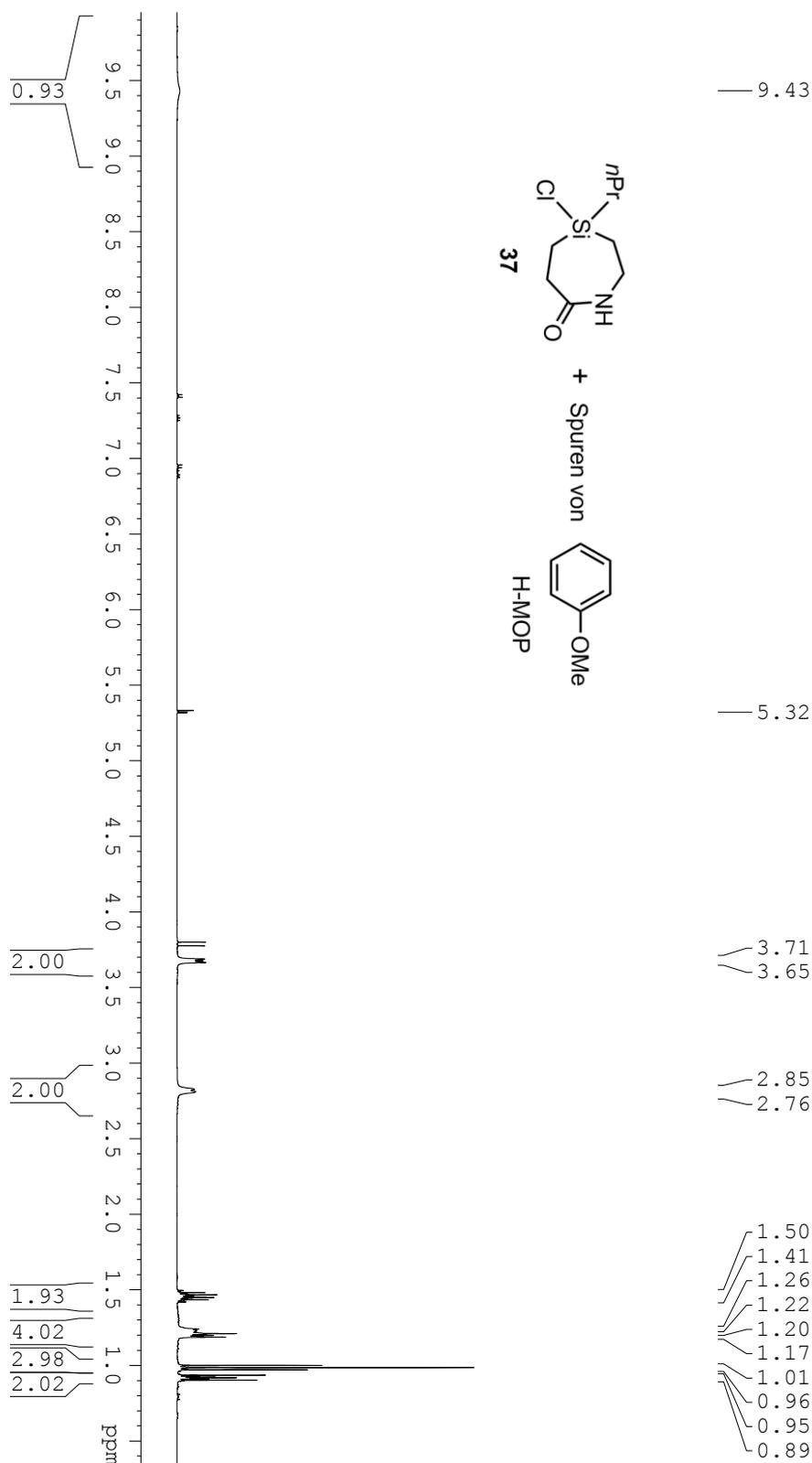


Abb. B1: ¹H-NMR-Spektrum der Mischung von 37 und Spuren von H-MOP in CD₂Cl₂.

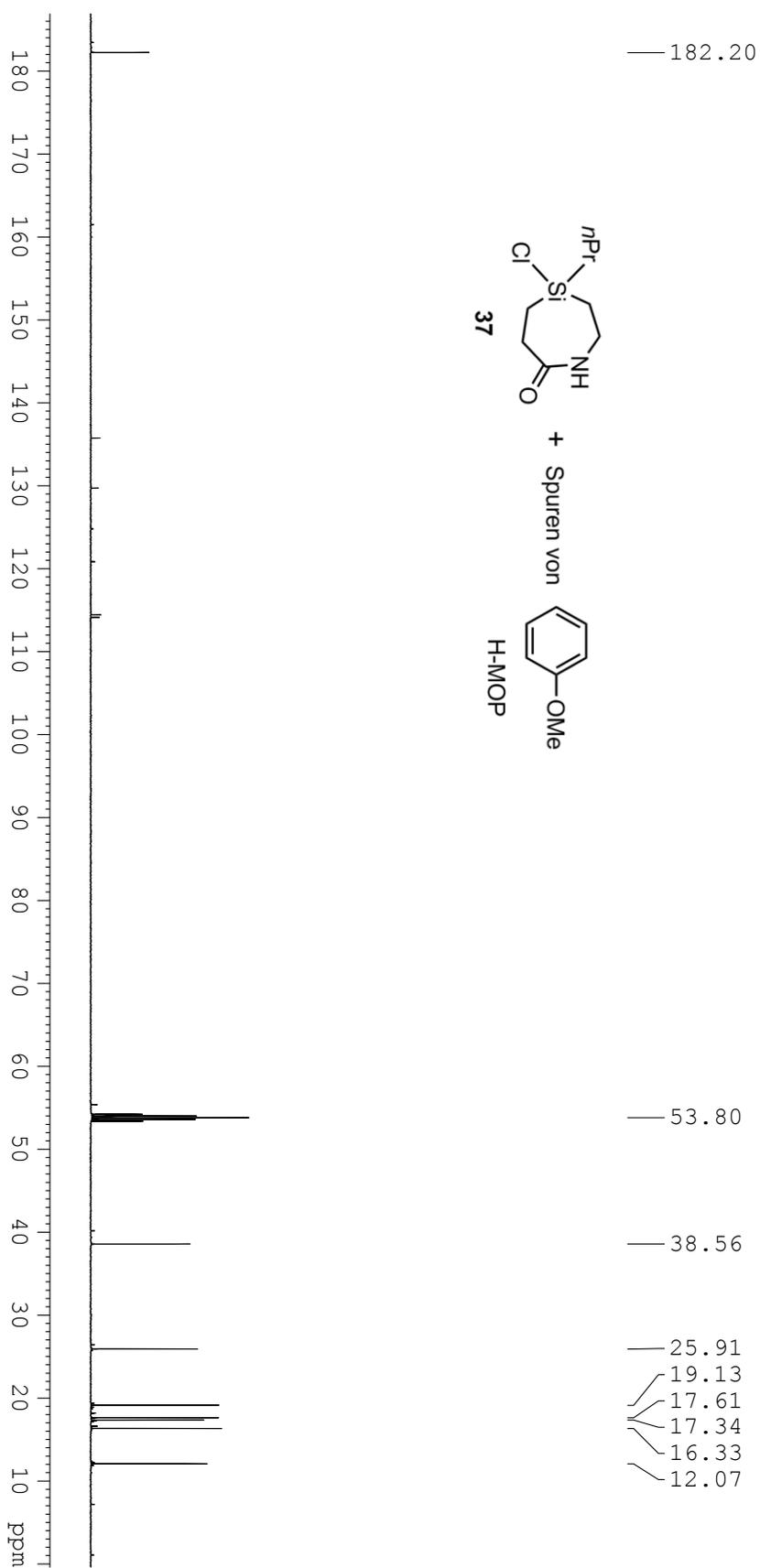


Abb. B2. ¹³C-NMR-Spektrum der Mischung von **37** und Spuren von H-MOP in CD₂Cl₂.

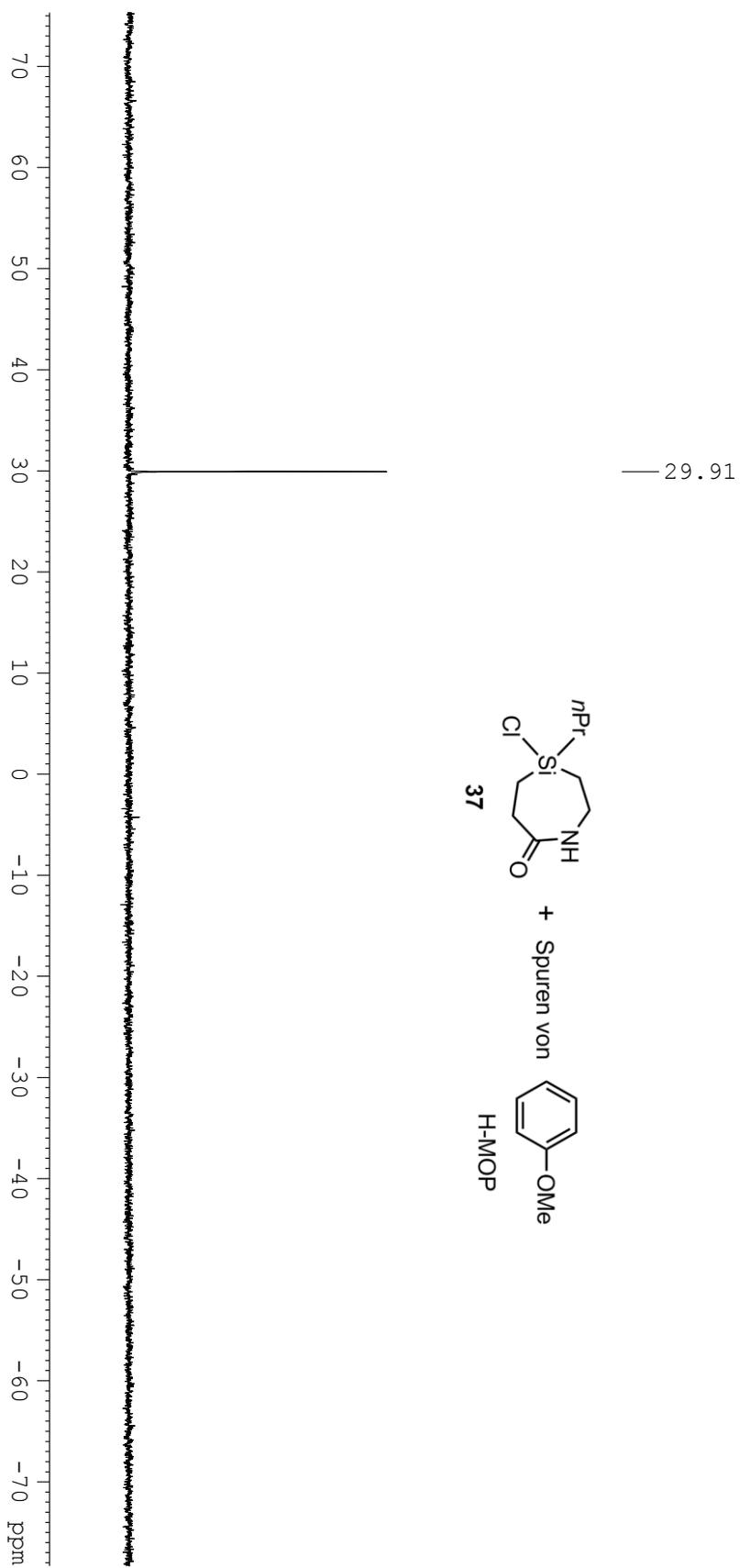


Abb. B3: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Mischung von **37** und Spuren von H-MOP in CD_2Cl_2 .

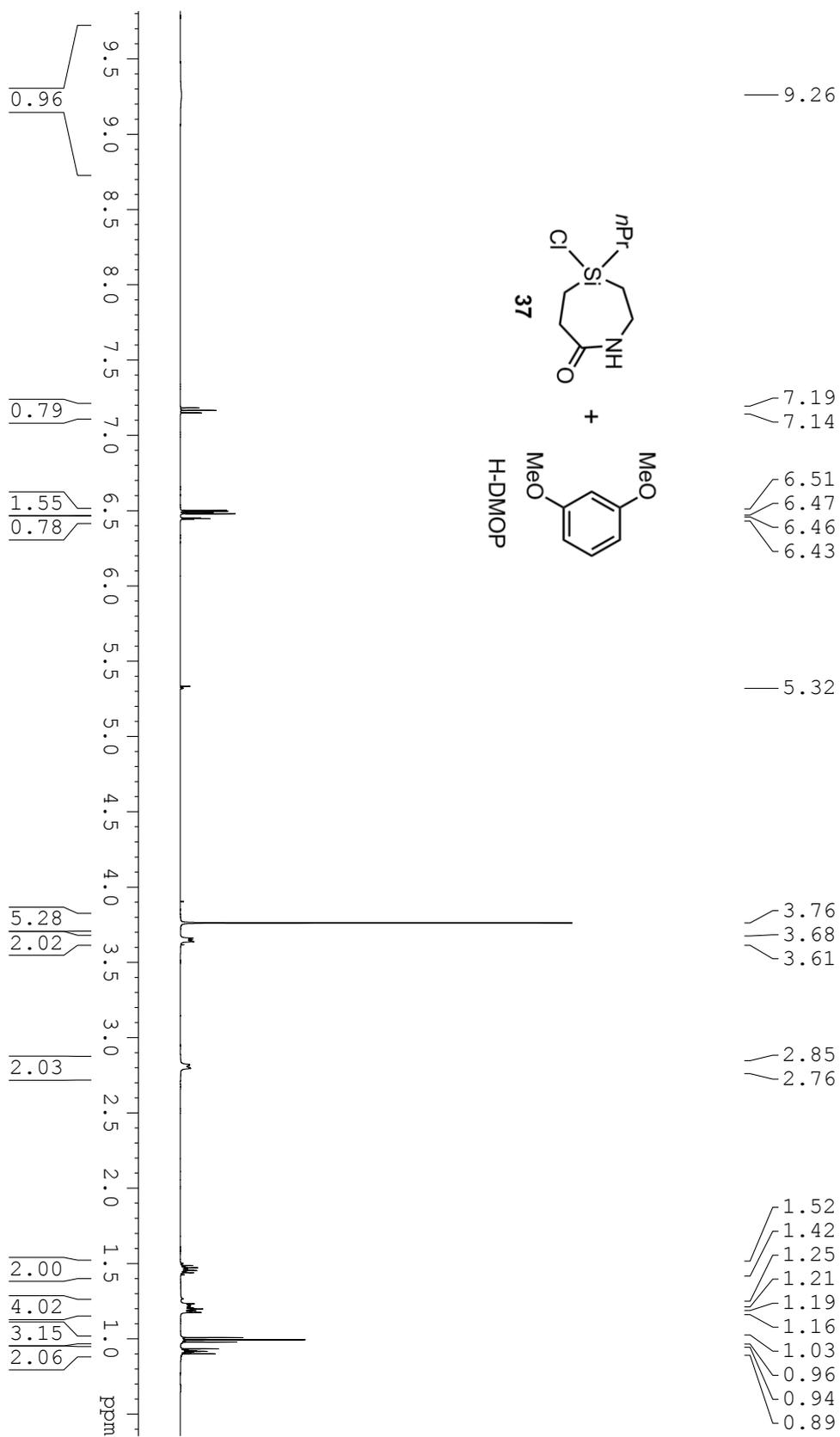


Abb. B4: ¹H-NMR-Spektrum der 1:0.8-Mischung von **37** und H-DMOP in CD₂Cl₂.

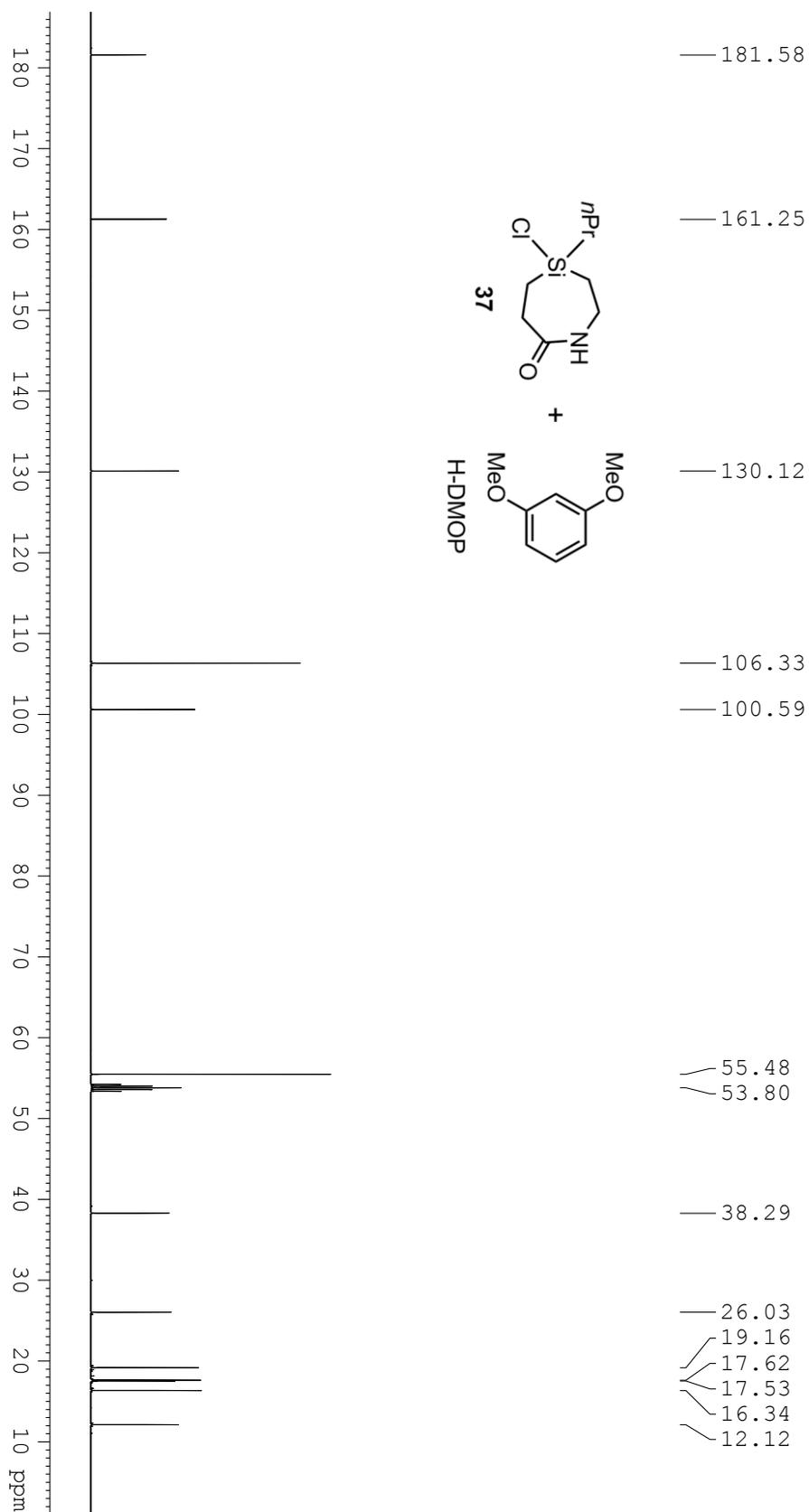


Abb. B5. ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:0.8-Mischung von **37** und H-DMOP in CD_2Cl_2 .

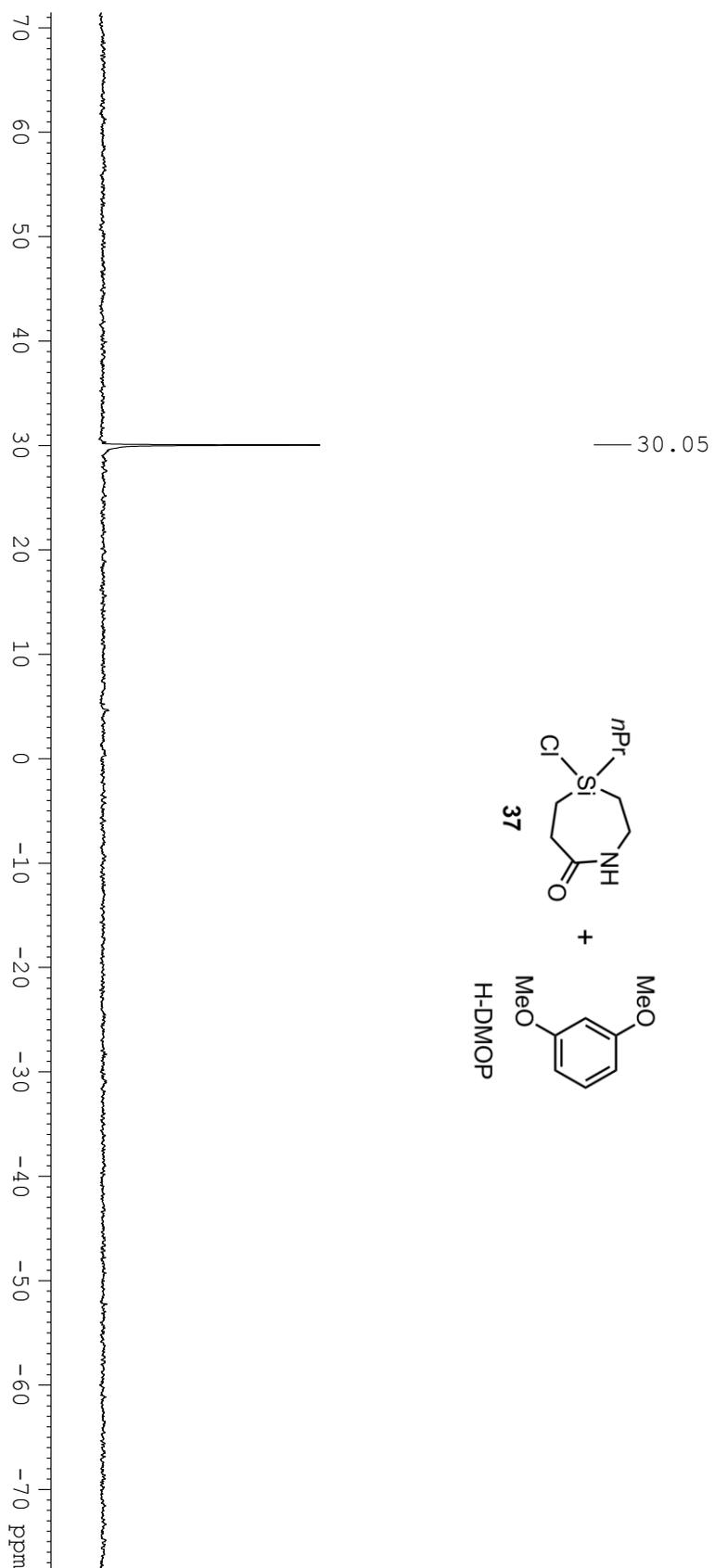


Abb. B6: ^{29}Si -NMR-Spektrum der 1:0.8-Mischung von **37** und H-DMOP in CD_2Cl_2 .

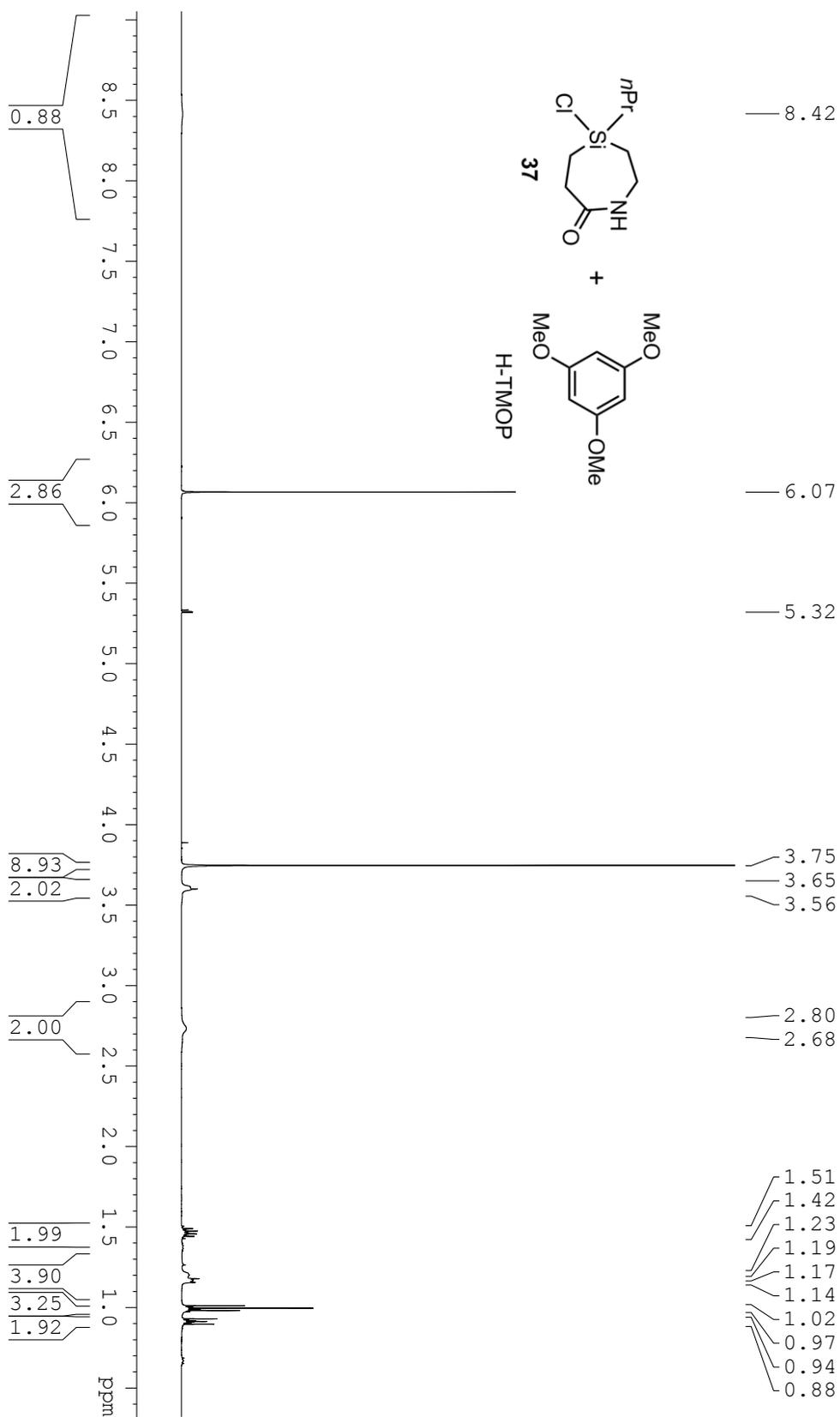


Abb. B7: ¹H-NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von **37** und H-TMOP in CD₂Cl₂.

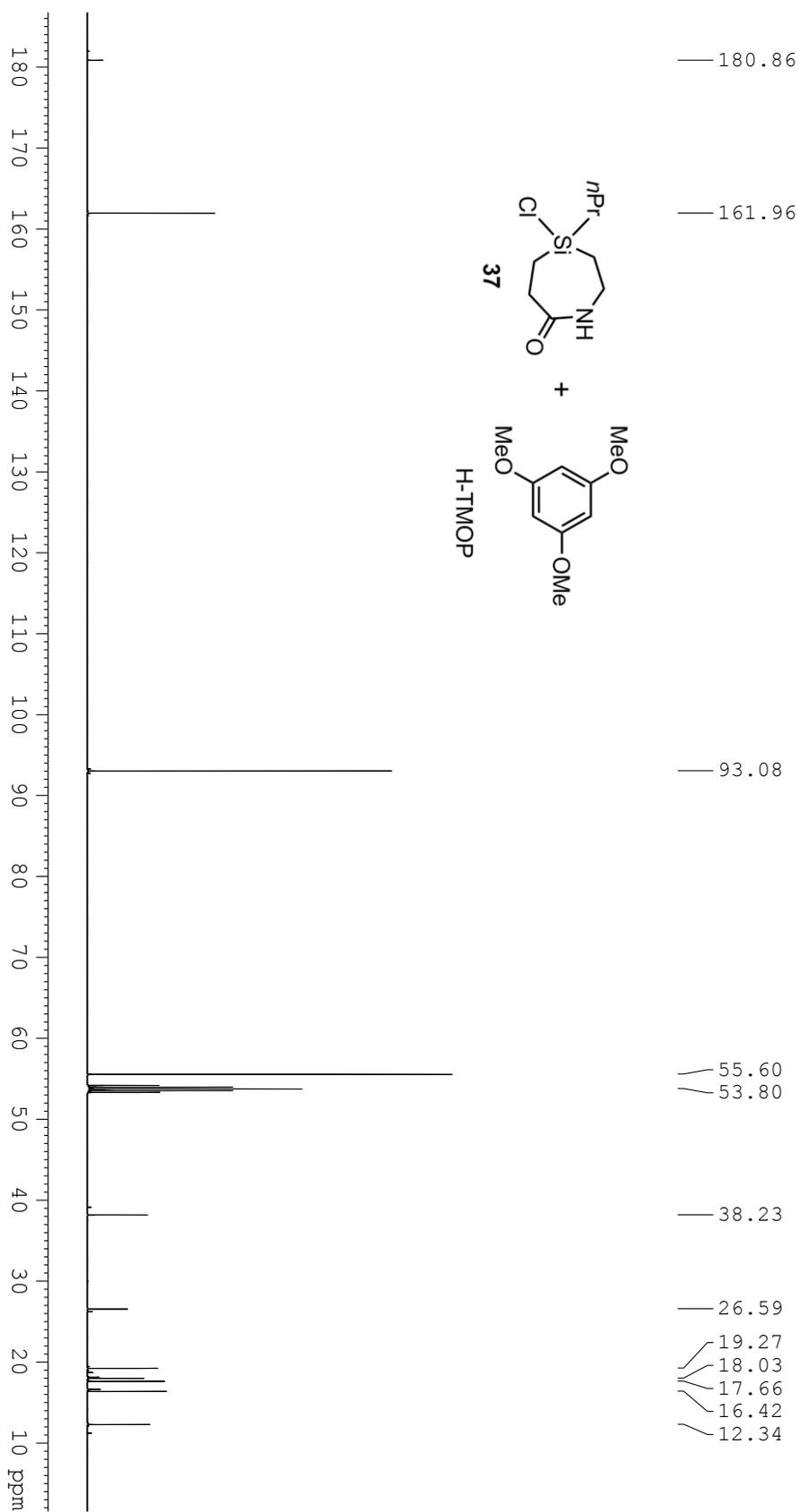


Abb. B7. ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von **37** und H-TMOP in CD_2Cl_2 .

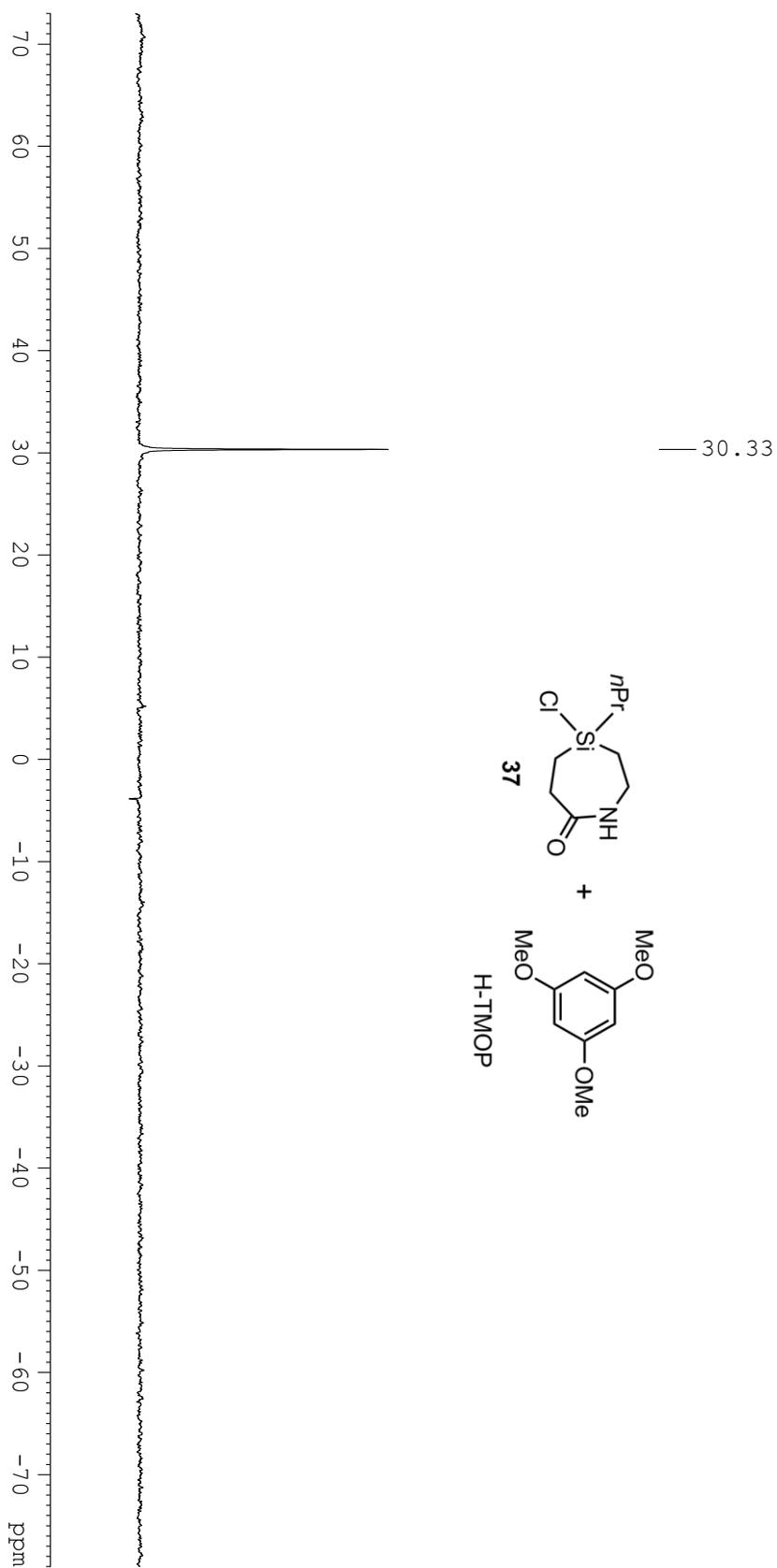
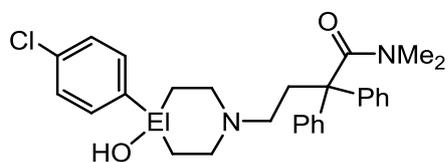


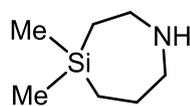
Abb. B9. ^{29}Si -NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von **37** und H-TMOP in CD_2Cl_2 .

12 Anhang C: Formelregister

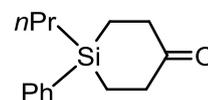


EI = C: **1a**

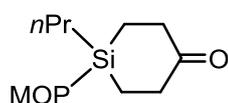
EI = Si: **1b**



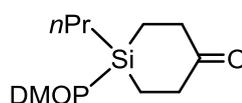
2



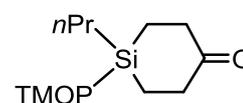
3



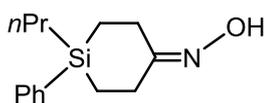
4



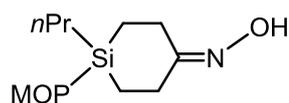
5



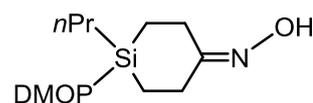
6



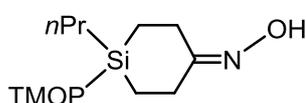
7



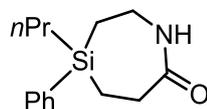
8



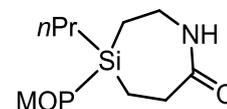
9



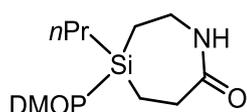
10



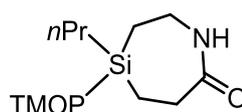
11



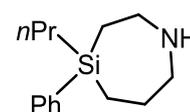
12



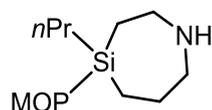
13



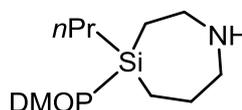
14



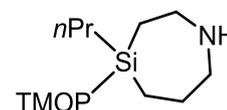
15



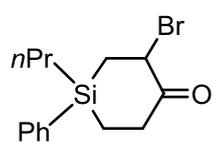
16



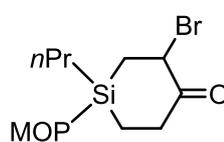
17



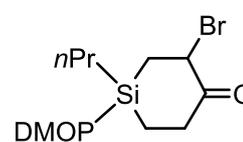
18



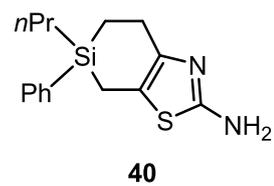
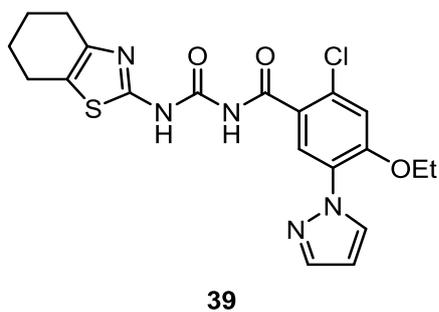
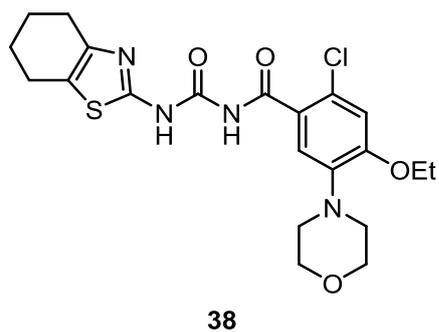
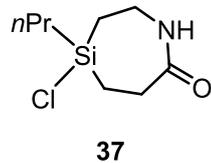
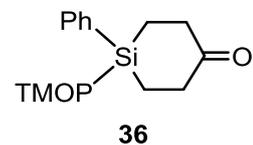
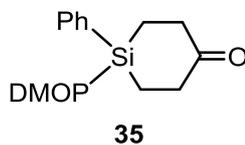
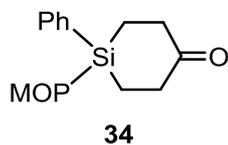
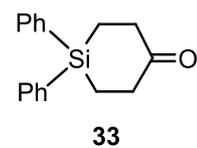
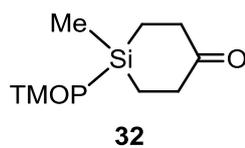
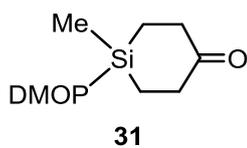
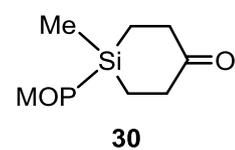
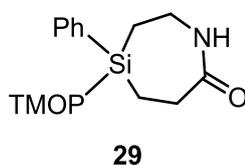
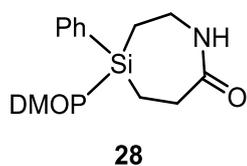
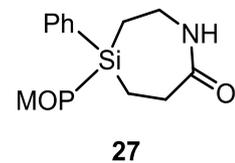
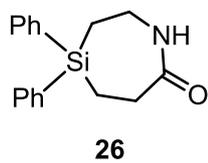
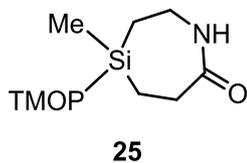
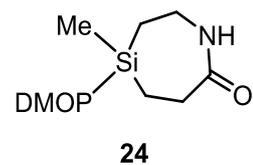
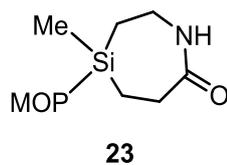
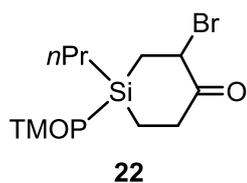
19

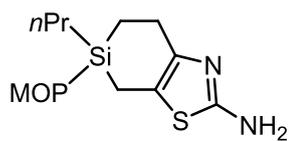


20

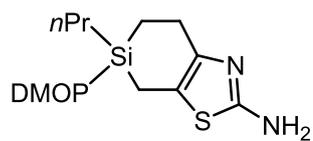


21

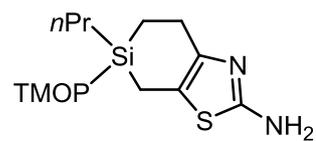




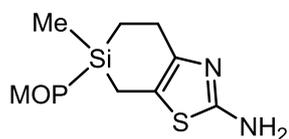
41



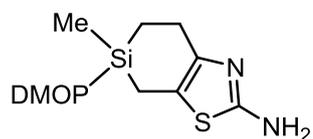
42



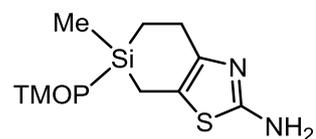
43



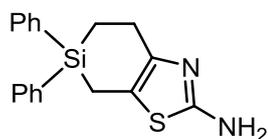
44



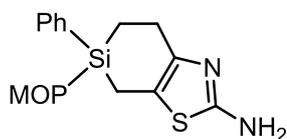
45



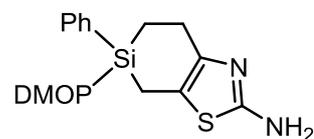
46



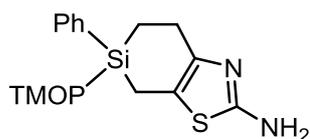
47



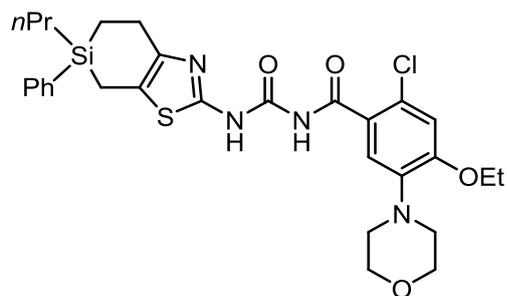
48



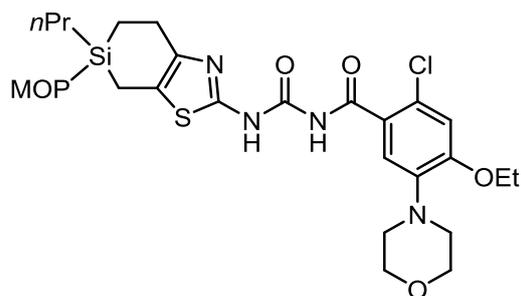
49



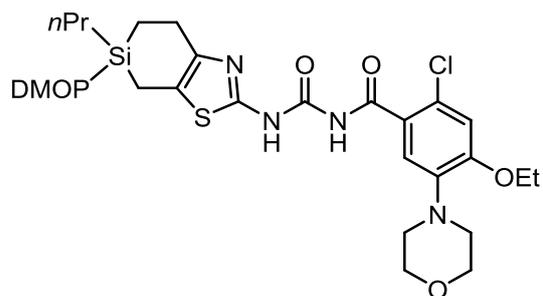
50



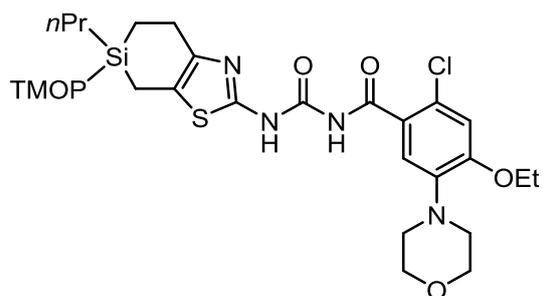
51



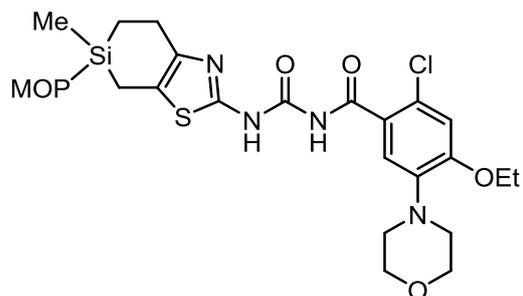
52



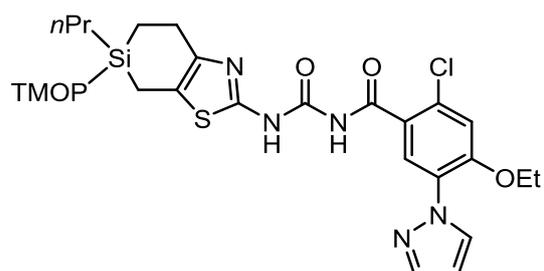
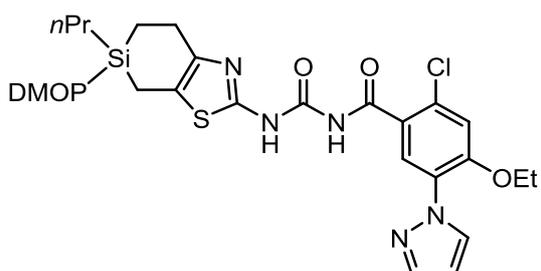
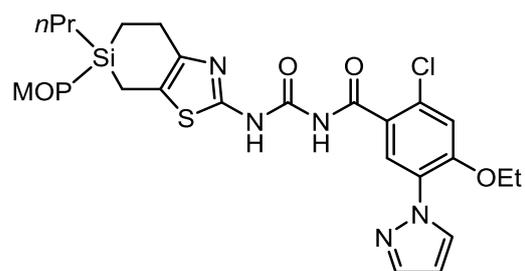
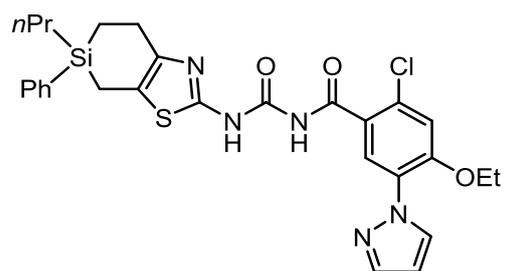
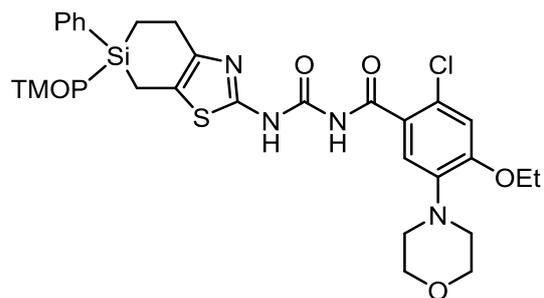
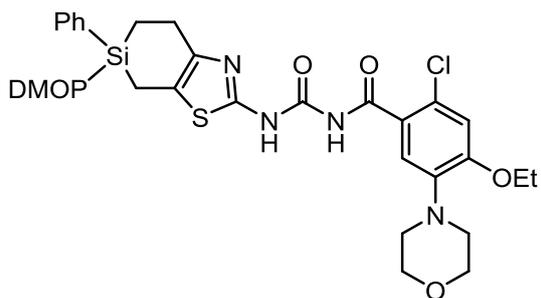
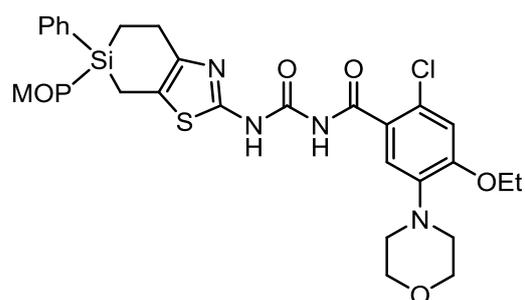
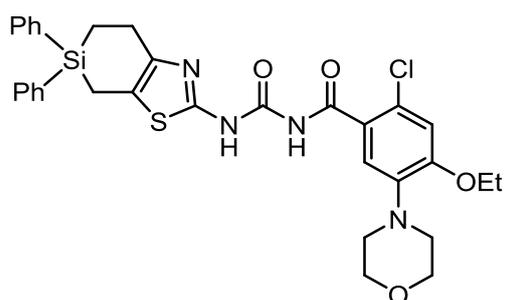
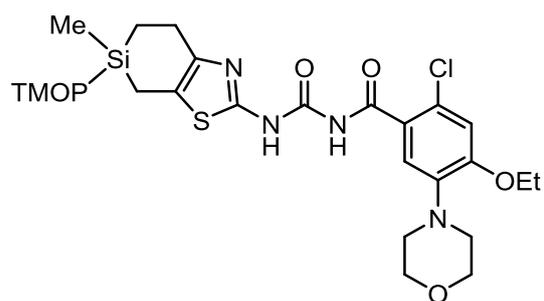
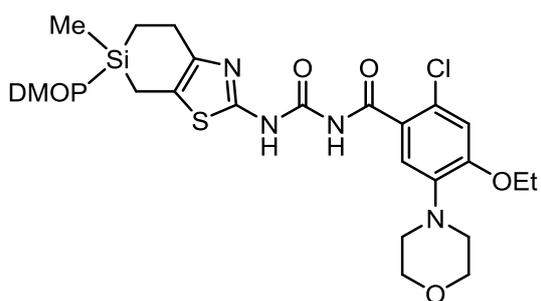
53

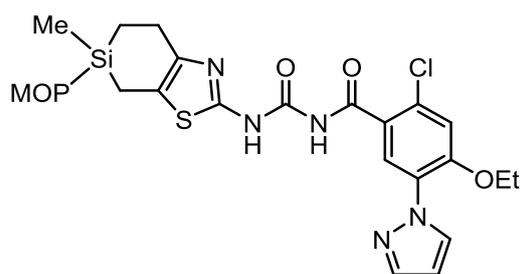


54

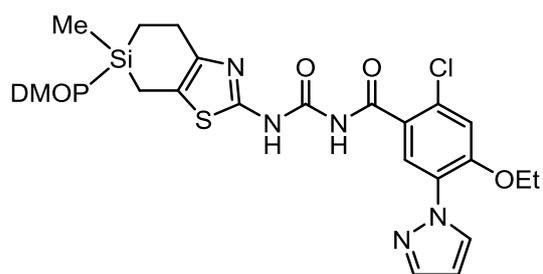


55

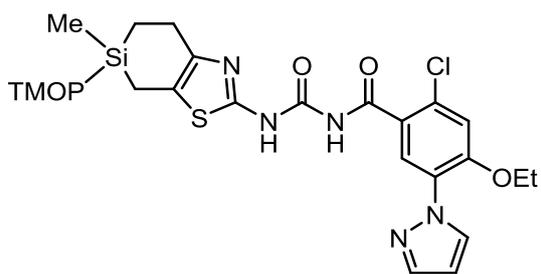




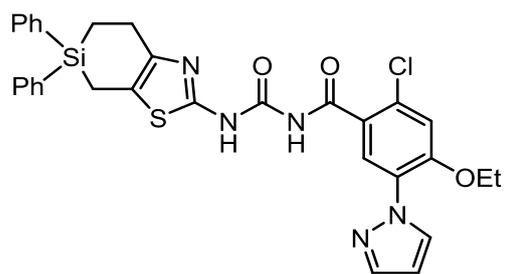
66



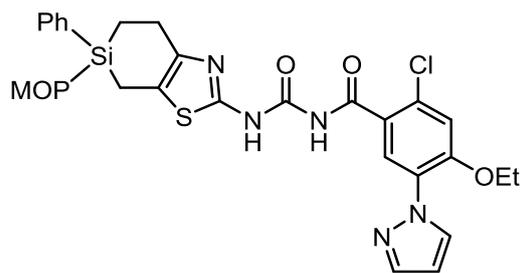
67



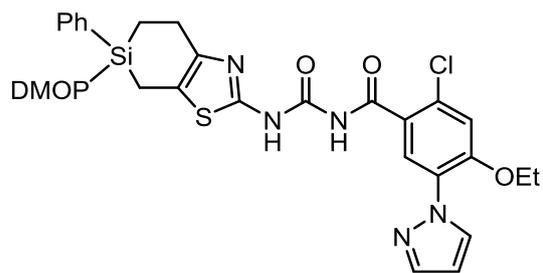
68



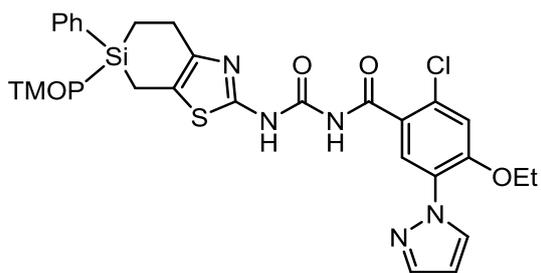
69



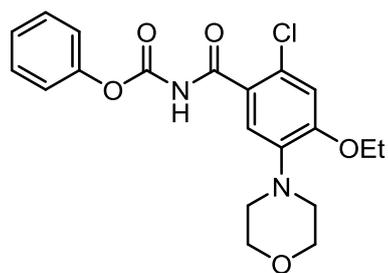
70



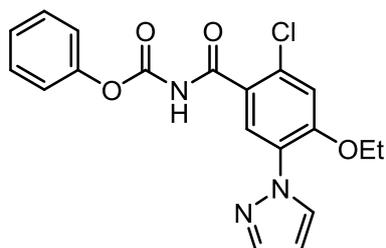
71



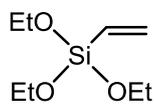
72



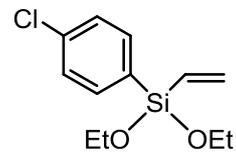
73



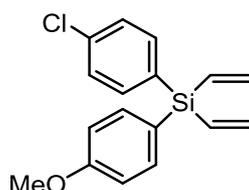
74



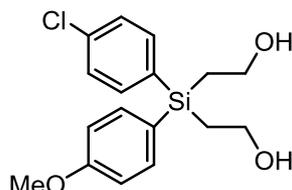
75



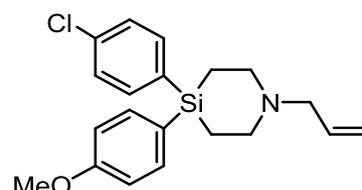
76



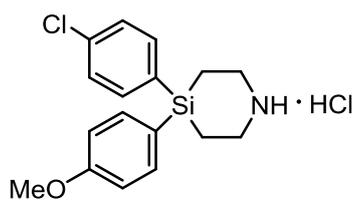
77



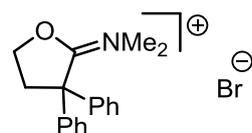
78



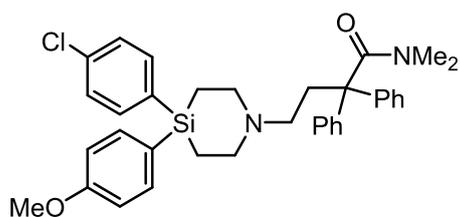
79



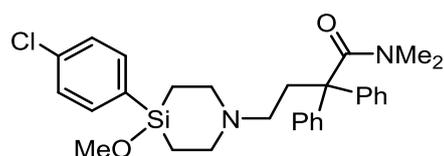
80 · HCl



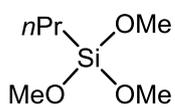
81



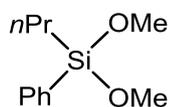
82



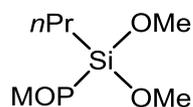
83



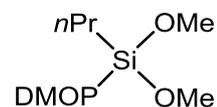
84



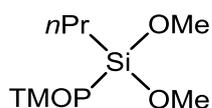
85



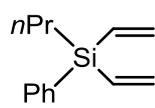
86



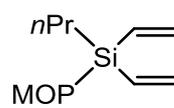
87



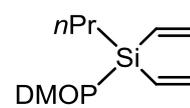
88



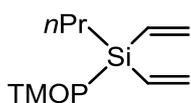
89



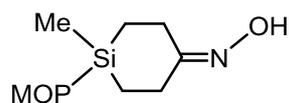
90



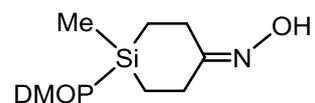
91



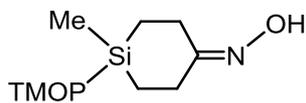
92



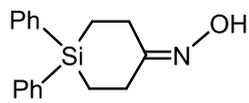
93



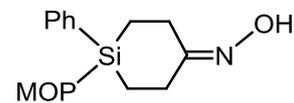
94



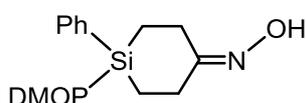
95



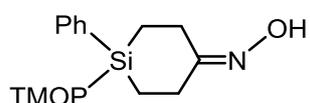
96



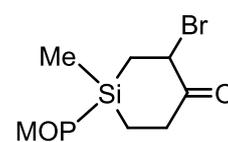
97



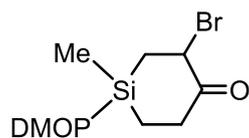
98



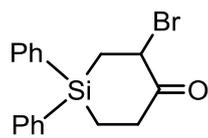
99



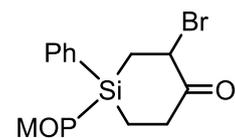
100



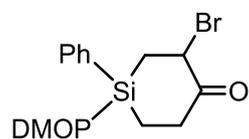
101



102



103



104

13 Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke für die interessante Themenstellung bedanken, für die Möglichkeit einer Industriekooperation mit der Firma AstraZeneca (Mölndal, Schweden) inklusive halbjährigem Aufenthalt in Göteborg sowie ganz allgemein für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis durchgeführt haben zu können. Zudem möchte ich mich für die Gelegenheiten bedanken, meine Forschung aktiv auf zwei internationalen Fachtagungen präsentiert haben zu können.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Eric Wellner (AstraZeneca) für die exzellente Zusammenarbeit und die hervorragende Betreuung während meiner Zeit in Schweden, wodurch ich einen sehr guten Einblick in den Forschungs- und Entwicklungsbereich der pharmazeutischen Industrie erhalten konnte. Mein Dank gilt überdies Herrn Dr. Olle Karlsson für die Unterstützung meiner Arbeiten in den Laboratorien der Firma AstraZeneca sowohl praktisch am Abzug als auch theoretisch. Vielen herzlichen Dank euch beiden! Zudem gilt mein Dank Herrn Dr. Ulrik Jurva, Herrn Dr. Duncan Armstrong, Herrn Dr. Ola Fjellström und vielen weiteren Mitarbeitern der Firma AstraZeneca für die Durchführung und Interpretation der biologischen Untersuchungen sowie der analytischen Abteilung der Firma AstraZeneca für die Durchführung vieler HRMS-Messungen.

Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Louise Schäfer danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Mein ganz besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Rüdiger Bertermann, der immer ein offenes Ohr für Fragestellungen bezüglich der Auswertung komplexer Spektren hatte und sich stets Zeit für mich nahm. Mein Dank gilt gleichfalls Herrn Dr. Stephan Wagner, Frau Sabine Lorenzen und Herrn Christoph Mahler für die GC-MS-Messungen. Herrn Johannes Baus und Frau Theresa Dellermann möchte ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen danken. Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Frau Liselotte Michels und Frau Sabine Timmroth.

Frau Loretta Tietze danke ich für die Hilfe bei vielen organisatorischen und administrativen Dingen. Frau Cornelia Walter danke ich herzlich für die Hilfe bei allem Administrativem und dafür, dass sie stets mit Hilfen und Tipps zur Seite stand.

Danksagung

Für die rasche und perfekte Anfertigung und Reparatur zahlreicher Glasgeräte danke ich Herrn Berthold Fertig recht herzlich. Mein Dank gilt auch den Herren Alfred Scherzer, Alois Ruf, Manfred Reinhart und Wolfgang Obert, die bei technischen Problemen aller Art stets zur Stelle waren. Mein besonderer Dank gilt Herrn Manfred Reinhart für die immer zügige Reparatur meiner Pumpen sowie die Anfertigung zahlreicher „Sonderbauteile“.

Am Erfolg dieser Arbeit waren auch mein F-Praktikant Sebastian Saloman und meine Bachelor-Studenten Lorena Herkert und Marco Nutz beteiligt, denen ich herzlich für ihre Mitarbeit danken möchte.

Für die gründliche Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen Dr. Steffen Dörrich und Dr. André Berkefeld bedanken. Ein herzlicher Dank geht zudem an Frau Susanne Uhlig für die gründliche Rechtschreibkorrektur dieser Arbeit.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Markus Fischer für die vielfältige Unterstützung sowohl in sachlichen Fragen als auch bei zahlreichen „Word- und Excel-Problemen“ während des Verfassens dieser Arbeit. Danke Digger!

Mein Dank geht an meine aktuellen und ehemaligen Kollegen Julia Ehbets, Bettina Förster, Dorit Kloß, Claudia Kobelt, Nadine Laskowski, Jennifer Bauer, Astrid Sunderkötter, Sarah Schweetberg, Katharina Sinner, Johannes Baus, André Berkefeld, Steffen Falgner, Markus Fischer, Julian Friedrich, Josef Gluyas, Konstantin Junold, Felix Mück, Marco Nutz, Dennis Troegel, Bastian Theis und Jörg Weiß für die gute Arbeitsatmosphäre und den ungezwungenen und zugleich fruchtbaren fachlichen Austausch.

Besonders bedanken möchte ich bei Dr. André Berkefeld, Dr. Steffen Dörrich, Dr. Steffen Falgner und Dr. Markus Fischer für viele erheiternde und unvergessliche Momente im Arbeitsalltag, aber vor allem auch außerhalb des Labors. Danke Leute!

Zu guter Letzt danke ich ganz besonders meinen Eltern, die mich während meines Studiums und meiner Promotion fortwährend unterstützt haben und auch in schwersten Zeiten immer für mich da waren. Vielen Dank!

