

für Conny & Laura

**SYNTHESE NEUARTIGER
SILICIUMORGANISCHER WIRKSTOFFE
UND SILICIUMHALTIGER
SYNTHESEBAUSTEINE**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Rainer Ilg
aus Ellwangen / Jagst

Würzburg 2006

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:

1. Einleitung	1
2. Zielsetzung	3
2.1 Sila-panamesine	3
2.2 Siliciumhaltige Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan	4
2.3 Sila-niceritrol und Sila-hepronicate	4
2.4 Siliciumhaltige Analoga eines selektiven N-Typ Calcium-Kanal-Antagonisten	5
3. Sila-panamesine	7
3.1 Darstellung von Panamesinehydrochlorid (4a ·HCl).....	7
3.2 Darstellung von Sila-panamesinehydrochlorid (4b ·HCl)	9
3.3 Darstellung von (<i>S,S</i>)- <i>Si,Si'</i> -Oxybis(3-(4-methoxyphenyl)-5-(4-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin-1-yl)methyl-1,3-oxazolidin-2-on) ((<i>S,S</i>)- 32)	11
3.4 ESI-MS-Untersuchungen zur Stabilität von Sila-panamesine in wässriger Lösung.....	12
3.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Konformation der Kationen von 4a ·HCl und 4b ·HCl in Lösung	14
3.6 Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Verbindung (<i>S</i>)- 31	17
3.7 Bestimmung der absoluten Konfiguration der Verbindungen 4a ·HCl und (<i>S</i>)- 31 mittels Röntgenbeugung	18
4. Siliciumhaltige Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan	20
4.1 Darstellung von Tetrakis(chlormethyl)silan (5).....	20
4.2 Umsetzung von Tetrakis(chlormethyl)silan (5) mit (Chlormethyl)lithium	20
4.3 Darstellung von Tetrakis(mercaptomethyl)silan (6).....	21
4.4 Darstellung von Tetrakis(hydroxymethyl)silan (7).....	21
4.5 Darstellung von Tetrakis(brommethyl)silan (8)	22
4.6 Darstellung von Tetrakis(iodmethyl)silan (9).....	22
4.7 Versuche zur Darstellung von Tetrakis(aminomethyl)silan (10).....	23
4.8 Darstellung von Tetrakis(azidomethyl)silan (38).....	24
5. Sila-niceritrol und Sila-hepronicate	25
5.1 Darstellung von Niceritrol (11a) und Sila-niceritrol (11b).....	25
5.2 Darstellung von Hepronicate (12a) und Sila-hepronicate (12b).....	26

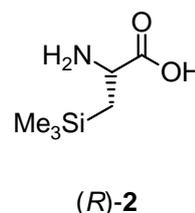
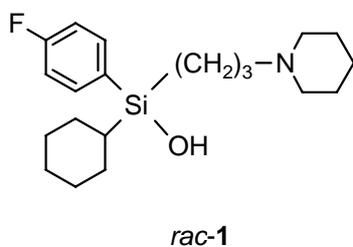
6.	Siliciumhaltige Analoga eines selektiven N-Typ Calcium-Kanal-Antagonisten	28
6.1	Darstellung der enantiomerenreinen Verbindungen (<i>S</i>)- 14a ·HCl und (<i>S</i>)- 15a ·HCl.....	28
6.1.1	Darstellung von (<i>S</i>)-(1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-4,4-dimethyl-1-oxopentan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((<i>S</i>)- 14a ·HCl).....	28
6.1.2	Darstellung von (<i>S</i>)-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-4,4-dimethyl-1-oxopentan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((<i>S</i>)- 15a ·HCl)	28
6.2	Darstellung der racemischen Verbindungen <i>rac</i> - 14b ·HCl und <i>rac</i> - 15b ·HCl.....	30
6.2.1	Darstellung von <i>rac</i> -(1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid (<i>rac</i> - 14b ·HCl)	30
6.2.2	Darstellung von <i>rac</i> -(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid (<i>rac</i> - 15b ·HCl)	30
6.3	Darstellung der enantiomerenreinen Verbindungen (<i>R</i>)- 14b ·HCl und (<i>R</i>)- 15b ·HCl.....	31
6.3.1	Darstellung von (<i>R</i>)-(1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((<i>R</i>)- 14b ·HCl).....	31
6.3.2	Darstellung von (<i>R</i>)-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((<i>R</i>)- 15b ·HCl).....	31
6.4	Bestimmung der absoluten Konfiguration der Verbindung (<i>R</i>)- 15b ·HCl mittels Röntgenbeugung	31
7.	Kristallstrukturanalysen	33
7.1	Kristallstrukturanalyse von Panamesinehydrochlorid (4a ·HCl).....	33
7.2	Kristallstrukturanalyse von Tetrakis(hydroxymethyl)silan (7).....	35
7.3	Kristallstrukturanalyse von Tetrakis(brommethyl)silan (8).....	37
7.4	Kristallstrukturanalyse von Tetrakis(iodmethyl)silan (9).....	37
7.5	Kristallstrukturanalyse von (<i>R</i>)-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((<i>R</i>)- 15b ·HCl).....	38
7.6	Kristallstrukturanalyse von Dimethoxybis(3,4-methylenedioxyphenyl)silan (25)	39
7.7	Kristallstrukturanalyse von Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)divinylsilan (26)	40
7.8	Kristallstrukturanalyse von Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (28)	40
7.9	Kristallstrukturanalyse von 4,4-Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (30).....	41
7.10	Kristallstrukturanalyse von (<i>S</i>)-3-(4-Methoxyphenyl)-5-(4,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin-1-yl)methyl-1,3-oxazolidin-2-on ((<i>S</i>)- 31).....	43

7.11	Kristallstrukturanalyse von <i>rac-N-(t-Butoxycarbonyl)-β-(trimethylsilyl)alanin</i> (<i>rac-50</i>)	44
7.12	Kristallstrukturanalyse von <i>rac-N-(t-Butoxycarbonyl)-N-methyl-β-(trimethylsilyl)-</i> <i>alanin (rac-52)</i>	45
8.	Zusammenfassung	47
8.1	Sila-panamesine	47
8.2	Siliciumhaltige Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan	50
8.3	Sila-niceritrol und Sila-hepronicate	51
8.4	Siliciumhaltige Analoga eines selektiven N-Typ Calcium-Kanal-Antagonisten	52
9.	Summary	54
9.1	Sila-panamesine	54
9.2	Silicon-Containing Building Blocks – Derivatives of Tetrakis(chloromethyl)- silane	57
9.3	Sila-niceritrol and Sila-hepronicate	58
9.4	Sila-Analogues of a Selective N-Type Calcium Channel Antagonist	59
10.	Experimenteller Teil	61
10.1	Arbeits- und Messtechnik	61
10.1.1	<i>Allgemeine Arbeitsbedingungen</i>	61
10.1.2	<i>Messtechnik</i>	62
10.2	ESI-MS-Untersuchungen zur Stabilität von Sila-panamesine in wässriger Lösung.....	64
10.3	Synthesen	65
11.	Daten zu den Kristallstrukturanalysen	103
12.	Formelregister	119
13.	Literaturverzeichnis	124
	Danksagung	128
	Lebenslauf	129
	Wissenschaftliche Veröffentlichungen	131
	Erklärung	132

1. Einleitung

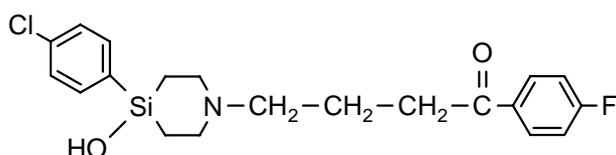
Der Austausch von Kohlenstoff-Atomen durch Silicium-Atome an Schlüsselpositionen bereits bekannter Wirkstoffe stellt das grundlegende Prinzip unserer Forschung auf dem Gebiet der siliciumhaltigen Pharmaka dar. Wesentliche Eigenschaften des Pharmakons wie Pharmakodynamik und Pharmakokinetik können durch diese Vorgehensweise beeinflusst werden, was z. B. durch Unterschiede in den kovalenten Radien und den Elektronegativitäten der beiden Elemente möglich ist. So wurden bereits für eine Vielzahl von Wirkstoffen Synthesen der entsprechenden siliciumhaltigen Analoga etabliert^{1,2} und diese hinsichtlich ihrer pharmakologischen Eigenschaften charakterisiert. Exemplarisch sollen hier nur drei Beispiele angeführt werden, bei denen der C/Si-Austausch erfolgreich angewandt wurde und zu einer Veränderung der biologischen Eigenschaften führte.

Die Muskarinantagonisten HHSiD und *p*-F-HHSiD (*rac*-1) werden heute weltweit in der Pharmakologie und der experimentellen Medizin zur Klassifizierung von Muskarinrezeptor-Subtypen eingesetzt,³ da sie gegenüber den Kohlenstoff-Muttersubstanzen eine größere Selektivität bezüglich des M₃-Subtyps besitzen.



Die siliciumhaltige α -Aminosäure (*R*)- β -(Trimethylsilyl)alanin ((*R*)-2) wurde enantiomerenrein (über das sog. Bislactimether-Verfahren nach Schöllkopf)⁴ synthetisiert.^{2b} Diese Aminosäure wurde gezielt in ein Decapeptid eingebaut, welches eine wesentlich längere Wirkdauer als GnRH-Antagonist aufweist als das entsprechende Kohlenstoff-Analogon.^{2a}

Der Dopaminrezeptor-Antagonist Sila-haloperidol (**3**) zeigt bezüglich der D₁-, D₄- und D₅-Rezeptoren vergleichbare Affinitäten wie die entsprechende Kohlenstoff-Verbindung, unterscheidet sich aber um den Faktor 4.7 von dieser am D₂-Rezeptor. Außerdem kann durch die Sila-Substitution ein für Haloperidol beschriebener Abbau-Schritt ausgeschlossen werden; dieser führt zu einer Verbindung, der ein wesentlicher Anteil an der neurotoxischen Wirkung von Haloperidol zugeschrieben wird.^{2h}



3

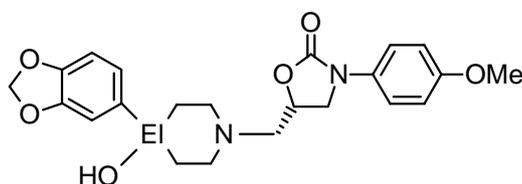
Obige Beispiele und ein zunehmendes Interesse der chemisch-pharmazeutischen Industrie an siliciumhaltigen Wirkstoffen unterstreichen die Bedeutung der grundlegenden Forschung auf diesem Gebiet und zeigen deren direkte Anwendung. Aber auch mehr akademische Fragestellungen wie die Etablierung neuer Synthesemethoden stellen einen wichtigen Aspekt unserer Arbeiten dar. So wurde vor kurzem erstmals die 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Gruppe als neue Schutzgruppe in der siliciumorganischen Synthesechemie eingesetzt.^{5,6}

2. Zielsetzung

In Fortführung der bisher in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie sollten im Rahmen dieser Arbeit weitere Sila-Analoga bereits bekannter biologisch aktiver Verbindungen synthetisiert und hinsichtlich ihrer pharmakologischen Eigenschaften charakterisiert werden. Der Austausch von Kohlenstoff durch Silicium erfolgte dabei an Systemen mit quartären Kohlenstoff-Atomen (C_4C/C_4Si Austausch) und tertiären Kohlenstoff-Atomen (C_3CH/C_3SiMe Austausch) sowie an tertiären Alkoholen (C_3COH/C_3SiOH Austausch).

2.1 Sila-panamesine

Die chirale Verbindung Panamesine (EMD 57445, **4a**)* ist ein selektiver σ -Rezeptor-Ligand mit dem Profil eines atypischen Neuroleptikums.⁷⁻⁹ Es wurde bereits in Tierversuchen¹⁰⁻¹⁶ und in klinischen Studien¹⁷⁻²¹ bei Patienten mit Schizophrenie untersucht. Im Gegensatz zu den klassischen Neuroleptika (wie z. B. Haloperidol) zeigt Panamesine keine Bindung an den Dopamin- D_2 -Rezeptor.



EI = C: Panamesine (**4a**)

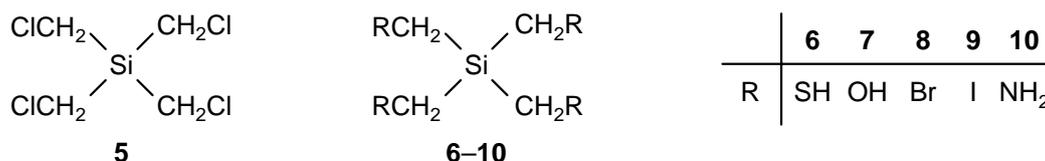
EI = Si: Sila-panamesine (**4b**)

Abgeleitet von diesem Molekül sollte das siliciumhaltige Analogon Sila-panamesine (**4b**) mit einem 4-Sila-piperidin-Grundgerüst synthetisiert und anschließend hinsichtlich seiner pharmakologischen Eigenschaften charakterisiert sowie mit seinem Kohlenstoff-Analogon im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie verglichen werden. Dazu mußte auch Verbindung **4a** hergestellt werden, da diese käuflich nicht zu erwerben war.

* Da die Stereodeskriptoren für **4a** und **4b** ((*S*)-Konfiguration) sich von denen der entsprechenden Hydrochloride **4a**·HCl und **4b**·HCl ((*R*)-Konfiguration) unterscheiden, wird – um jegliche Verwirrung zu vermeiden – auf eine Angabe der Stereodeskriptoren bei diesen Verbindungen verzichtet.

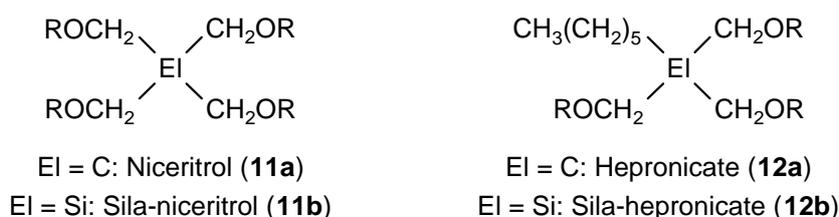
2.2 Siliciumhaltige Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan

Gegenstand eines anderen Projekts war zunächst die Verbesserung der Synthese von Tetrakis(chlormethyl)silan (**5**),²² um anschließend durch Substitution der Chlor-Atome die Silane **6–10** zugänglich zu machen. Diese Verbindungen können als wichtige Bausteine für die Synthese weiterer siliciumhaltiger Verbindungen, insbesondere Wirkstoffe, dienen.



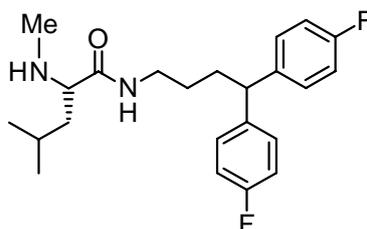
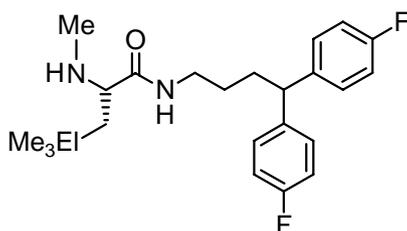
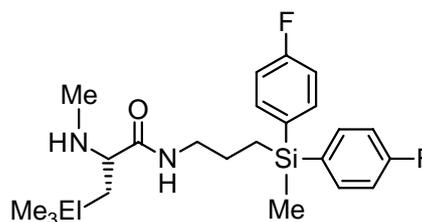
2.3 Sila-niceritrol und Sila-hepronicate

Von der Nicotinsäure ist bekannt, dass sie den Serumcholesterin- sowie den Triglyceridspiegel im Blut senkt. Allerdings zeigt die Anwendung von Nicotinsäure Nebenwirkungen wie Hautrötung, gelegentlich auftretende Störungen der Glukosetoleranz und Verschlechterung einer bestehenden diabetischen Stoffwechselstörung.²³ Die Nicotinsäureester Niceritrol (**11a**)^{24,25} und Hepronicate (**12a**)²⁶ wurden hergestellt, um einerseits diese Nebenwirkungen zu vermindern und andererseits die Wirkdauer zu verlängern (Nicotinsäure selbst wird sehr rasch zu den praktisch unwirksamen Metaboliten Nicotinsäureamid, *N'*-Methylnicotinsäureamid und hauptsächlich Nicotinursäure metabolisiert).²³ Durch Sila-Substitution an den zentralen quartären Kohlenstoff-Atomen von **11a** und **12a** gelangt man zu den Verbindungen Sila-niceritrol (**11b**) und Sila-hepronicate (**12b**), welche im Rahmen dieses Teilprojekts synthetisiert werden sollten. Auch hier waren die Verbindungen **11a** und **12a** käuflich nicht zu erwerben, weshalb sie ebenfalls hergestellt werden mußten.



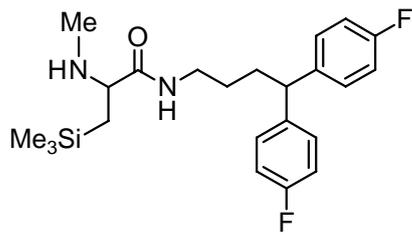
2.4 Siliciumhaltige Analoga eines selektiven N-Typ-Calciumkanal-Antagonisten

Schließlich sollten in einem weiteren Projekt siliciumhaltige, von dem selektiven Calciumkanal-Antagonisten (*S*)-**13**·HCl abgeleitete Verbindungen dargestellt werden. Wie sich in den letzten Jahren herausgestellt hat, stellen potentialabhängige Calciumkanäle attraktive Angriffspunkte für schmerzlindernde Wirkstoffe dar.^{27,28} Speziell N-Typ-Calciumkanäle stehen hierbei im Mittelpunkt. Die Inhibierung von bestimmten L-Typ-Calciumkanälen hebt allerdings die schmerzlindernden Effekte auf, weshalb nach selektiven N-Typ-Calciumkanal-Antagonisten gesucht wurde. Verbindung (*S*)-**13**·HCl erfüllt diese Anforderungen,²⁹ die davon abgeleiteten Silicium-Verbindungen (*R*)-**14b**·HCl und (*R*)-**15b**·HCl sollten deshalb synthetisiert werden. Da es sich dabei allerdings formal jeweils um einen CH/SiMe Austausch handelt, sollten die zu (*R*)-**14b**·HCl und (*R*)-**15b**·HCl analogen Kohlenstoff-Verbindungen (*S*)-**14a**·HCl und (*S*)-**15a**·HCl (Si/C-Austausch) ebenfalls dargestellt werden.

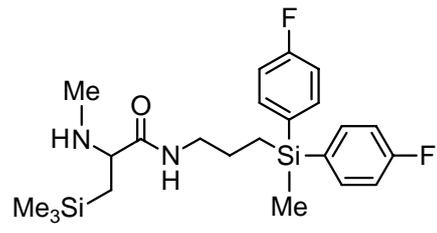
(S)-**13**El = C: (*S*)-**14a**El = Si: (*R*)-**14b**El = C: (*S*)-**15a**El = Si: (*R*)-**15b**

Die Synthese von (*R*)-**14b**·HCl und (*R*)-**15b**·HCl sollte zunächst anhand der racemischen Verbindungen *rac*-**14b**·HCl bzw. *rac*-**15b**·HCl etabliert und anschließend auf die enantiomerenreinen Verbindungen übertragen werden.

2. Zielsetzung



rac-14b

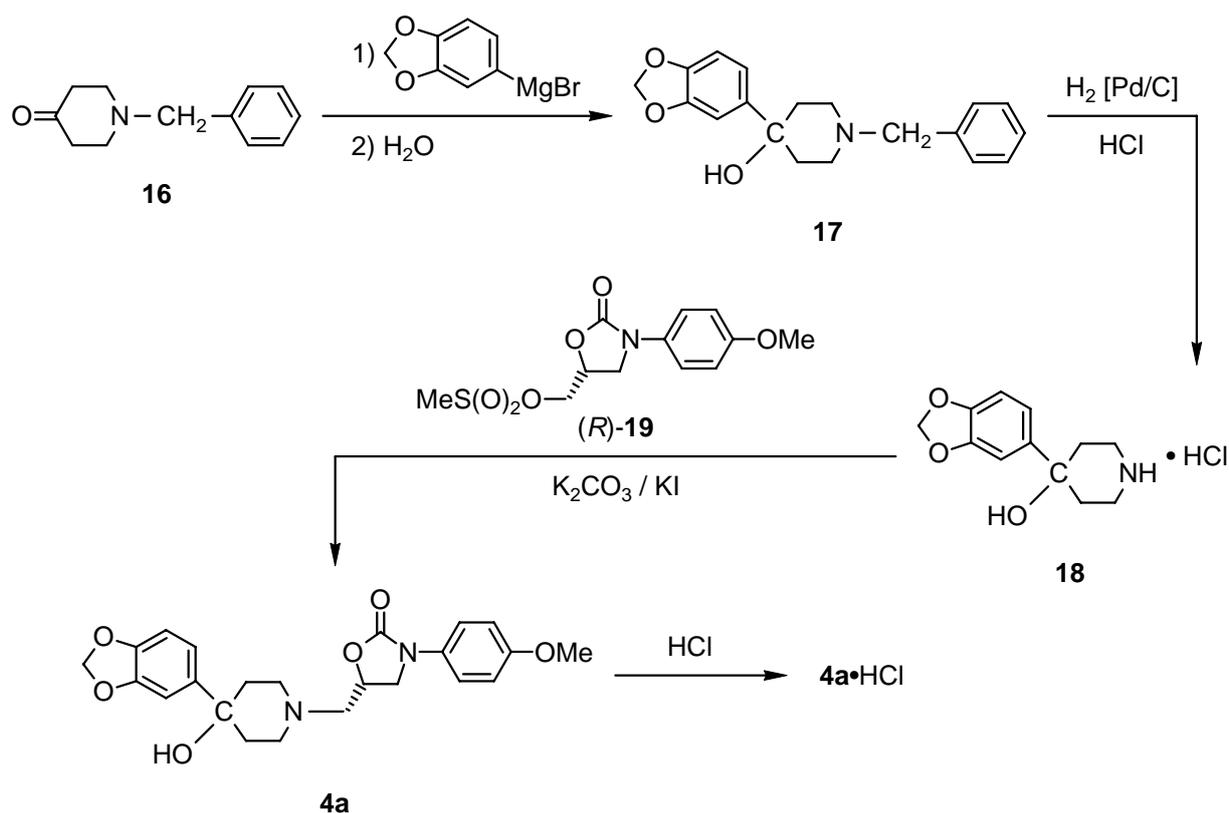


rac-15b

3. Sila-panamesine

3.1 Darstellung von Panamesinehydrochlorid (**4a**·HCl)

Panamesinehydrochlorid (**4a**·HCl) wurde ausgehend von 1-Benzyl-4-piperidon (**16**) in Anlehnung an Lit. [30,31] in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 1 in einer Gesamtausbeute von 19% dargestellt. Die Reaktion von **16** mit (3,4-Methylenedioxyphenyl)magnesiumbromid in Tetrahydrofuran (THF) ergab in 62%iger Ausbeute 1-Benzyl-4-hydroxy-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)piperidin (**17**), welches nach Abspaltung der Benzyl-Gruppe mit Hilfe von Wasserstoff in Methanol und Salzsäure – in Gegenwart von Palladium auf Kohle – zu 4-Hydroxy-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)piperidiniumchlorid (**18**) umgesetzt wurde (Ausbeute 68%).

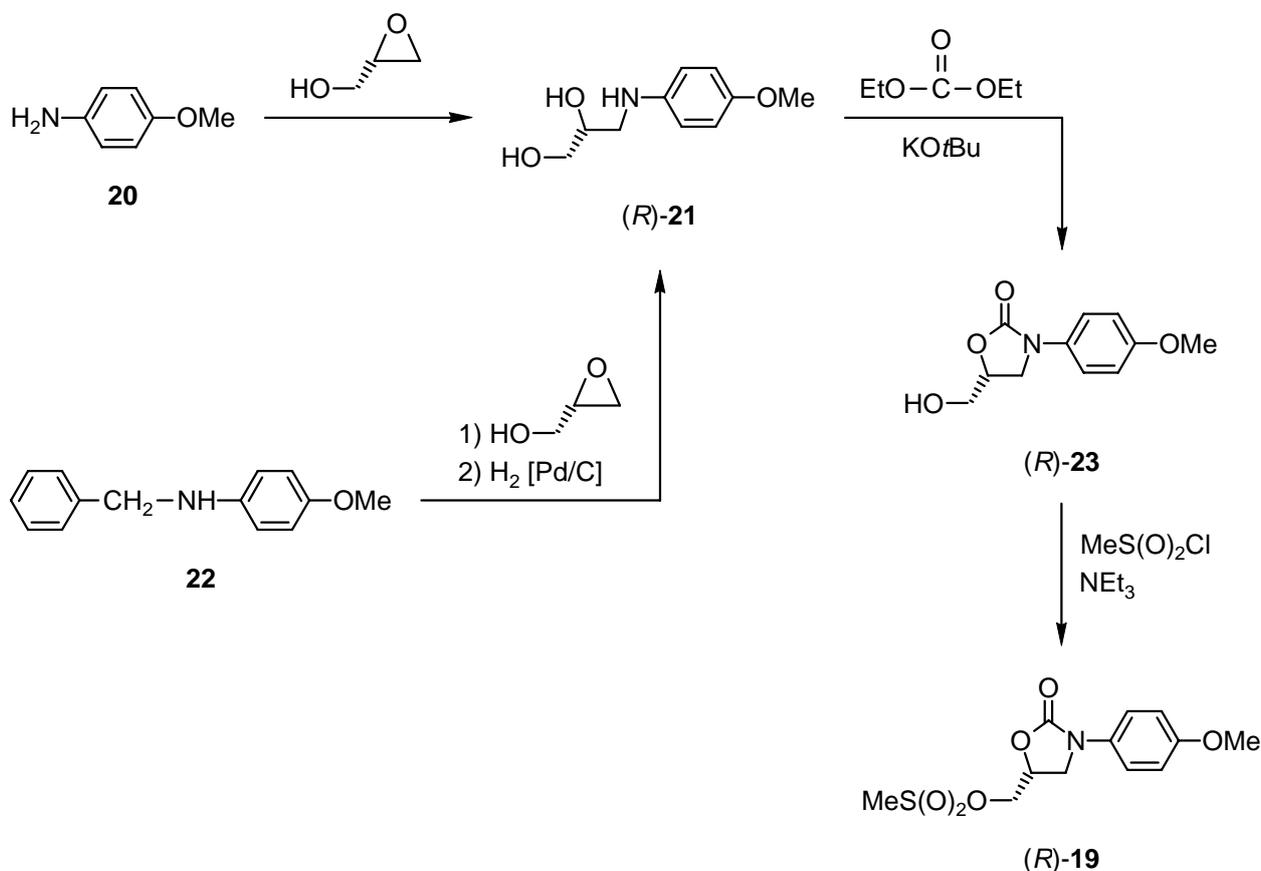


Schema 1

Anschließende Reaktion von **18** mit (R)-(3-(4-Methoxyphenyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-5-yl)methylmethansulfonat ((R)-**19**) in Acetonitril in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kaliumiodid ergab in 62%iger Ausbeute (S)-5-(4-Hydroxy-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)piperidin-

1-yl)methyl-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-oxazolidin-2-on (Panamesine, **4a**). Die Darstellung des Hydrochlorids **4a**·HCl erfolgte durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Diethylether/Dichlormethan (Ausbeute 74%).

Die für vorstehende Synthese benötigte Verbindung (*R*)-**19** konnte in Anlehnung an Lit. [32] nach Schema 2 in einer dreistufigen Synthese dargestellt werden (Gesamtausbeute 26%). Ausgehend von 4-Methoxyanilin (**20**) wurde durch Reaktion mit (*S*)-Glycidol in Methanol in 41%iger Ausbeute (*R*)-3-((4-Methoxyphenyl)amino)propan-1,2-diol ((*R*)-**21**) erhalten, welches auch alternativ durch Umsetzung von *N*-Benzyl-4-methoxyanilin (**22**) mit (*S*)-Glycidol in Methanol und anschließende Reaktion mit Wasserstoff in Ethanol – in Gegenwart von Palladium auf Kohle – zugänglich war (Ausbeute 80%). Weitere Umsetzung von (*R*)-**21** mit Diethylcarbonat in Toluol ergab in 88%iger Ausbeute (*R*)-5-(Hydroxymethyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-oxazolidin-2-on ((*R*)-**23**), welches durch Reaktion mit Methansulfonsäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin in Dichlormethan zu Verbindung (*R*)-**19** führte (Ausbeute 71%). Die Gesamtausbeute der alternativen Synthese ausgehend von **22** lag bei 50%.



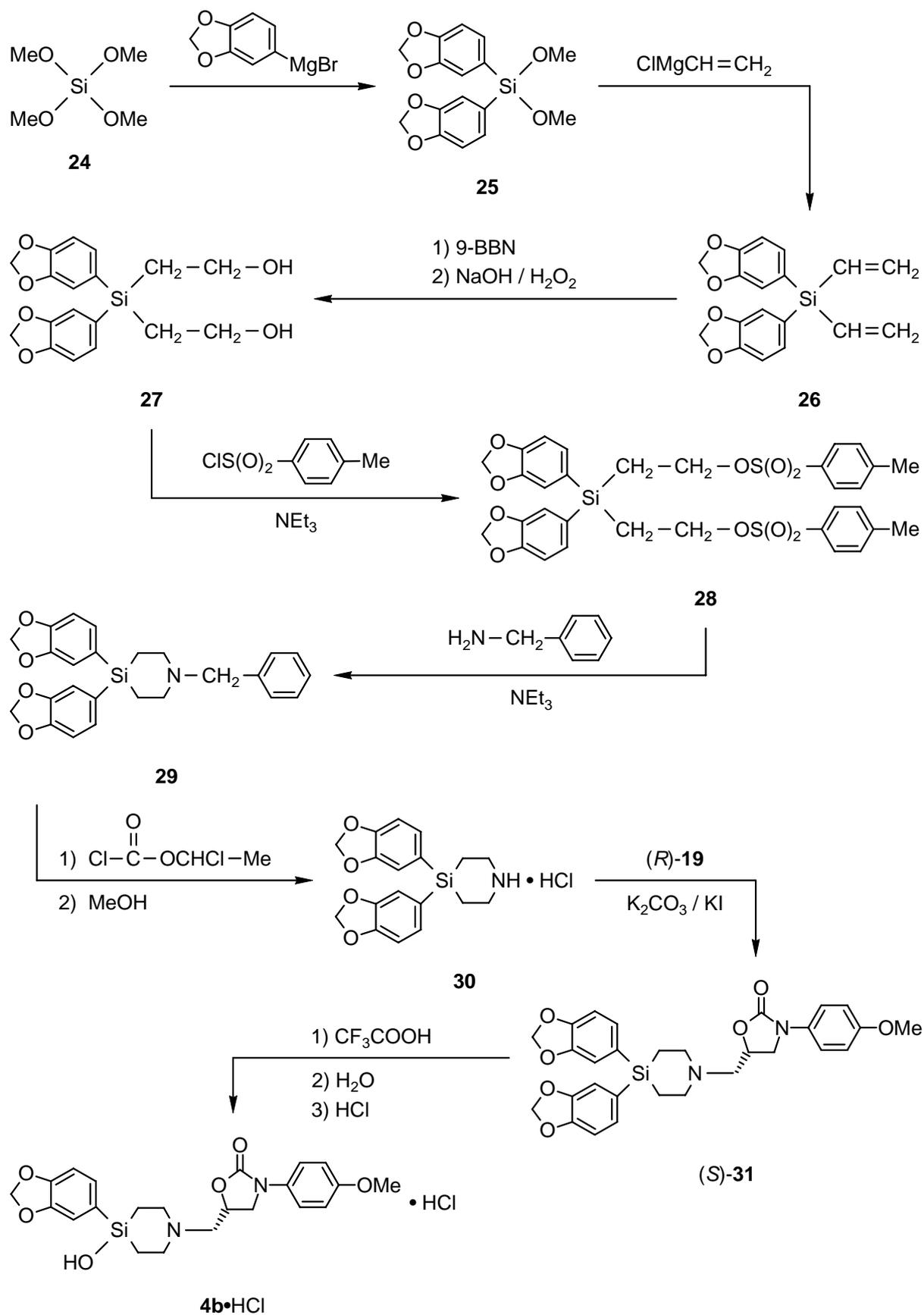
Schema 2

Für eine im Kapitel 3.2 beschriebene Synthese war auch die Darstellung von *rac*-**19** notwendig. Dies geschah analog zu der in Schema 2 gezeigten Synthese von (*R*)-**19**, wobei man von **20** und *rac*-Glycidol ausging (**20** → *rac*-**21** (Ausbeute 38%) → *rac*-**23** (Ausbeute 96%) → *rac*-**19** (Ausbeute 89%)). Die Gesamtausbeute lag bei 32%.

3.2 Darstellung von Sila-panamesinehydrochlorid (**4b**·HCl)

Sila-panamesinehydrochlorid (**4b**·HCl) wurde ausgehend von Tetramethoxysilan (**24**) in einer achtstufigen Synthese gemäß Schema 3 in einer Gesamtausbeute von 3% dargestellt. Die Reaktion von **24** mit (3,4-Methylenedioxyphenyl)magnesiumbromid in THF ergab Dimethoxybis(3,4-methylenedioxyphenyl)silan (**25**) (Ausbeute 36%), welches durch weitere Umsetzung mit Vinylmagnesiumchlorid in THF/Diethylether in 71%iger Ausbeute Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)divinylsilan (**26**) ergab. Alternativ konnte Verbindung **26** auch in einer Eintopf-Synthese ausgehend von **24** ohne Isolierung von **25** erhalten werden (Ausbeute 47%). Reaktion von **26** mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in THF und anschließende Umsetzung mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und sodann mit einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid ergab Bis(2-hydroxyethyl)bis(3,4-methylenedioxyphenyl)silan (**27**) (Ausbeute 69%). Umsetzung von **27** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin führte in 70%iger Ausbeute zu Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (**28**), welches nach Reaktion mit Benzylamin in Gegenwart von Triethylamin in Acetonitril zu 1-Benzyl-4,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin (**29**) umgesetzt wurde (Ausbeute 71%). Alternativ konnte in einer Eintopf-Synthese ausgehend von **27** ohne Isolierung der Zwischenstufe **28** ebenfalls Verbindung **29** erhalten werden (Ausbeute 59%).³³ Die Reaktion von **29** mit 1-Chlorethylchlorformiat in Dichlormethan und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels – gefolgt von der weiteren Umsetzung mit Methanol – ergab in 85%iger Ausbeute 4,4-Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (**30**), welches nach Reaktion mit (*R*)-**19** in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kaliumiodid in Acetonitril (*S*)-3-(4-Methoxyphenyl)-5-(4,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin-1-yl)methyl-1,3-oxazolidin-2-on ((*S*)-**31**) lieferte (Ausbeute 50%). Für die in Kapitel 3.6 beschriebene Bestimmung der Enantiomerenreinheit von (*S*)-**31** wurde in analoger Reaktion aus Verbindung **30** durch Umsetzung mit *rac*-**19** in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kaliumiodid in Acetonitril in 60%iger Ausbeute Verbindung *rac*-**31** erhalten.

3. Sila-panamesine

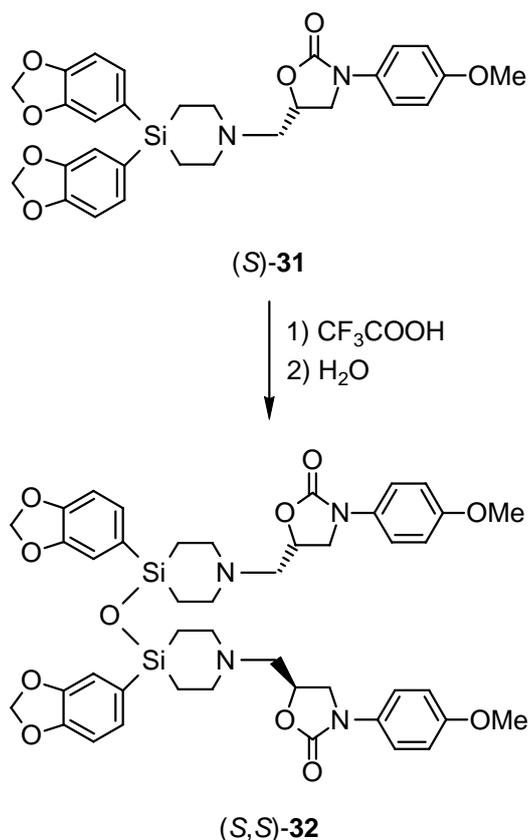


Schema 3

Die Reaktion von Verbindung (*S*)-**31** mit Trifluoressigsäure – gefolgt von Umsetzung mit Wasser und anschließende Zugabe von Chlorwasserstoff in Diethylether – ergab in 40%iger Ausbeute die Zielverbindung (*R*)-4-Hydroxy-1-(3-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-5-yl)methyl-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (**4b**·HCl).

3.3 Darstellung von (*S,S*)-*Si,Si'*-Oxybis(3-(4-methoxyphenyl)-5-(4-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin-1-yl)methyl-1,3-oxazolidin-2-on) ((*S,S*)-**32**)

Neben dem Silanol **4b**·HCl sollte auch das entsprechende Disiloxan (*S,S*)-**32** synthetisiert werden (Schema 4). Dieses entsteht ohnehin als Nebenprodukt bei der Umsetzung von (*S*)-**31** mit Trifluoressigsäure und anschließender Reaktion mit Wasser. Durch nachfolgende Isolierung mittels präparativer Hochdruckflüssigkeitschromatographie konnte (*S,S*)-**32** in 12%iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 4

3.4 ESI-MS-Untersuchungen zur Stabilität von Sila-panamesine in wässriger Lösung*

Insbesondere in Hinblick auf die geplanten pharmakologischen Tests war es von großer Bedeutung, Aussagen über die Stabilität der Verbindung **4b** gegenüber einer Kondensation zum Disiloxan (*S,S*)-**32** treffen zu können. Zu diesem Zweck wurden massenspektrometrische Untersuchungen (ESI-MS³⁴) von wässrigen Lösungen des Silanols **4b**·HCl und des Disiloxans (*S,S*)-**32** bei unterschiedlichen pH-Werten (1.0, 5.0, 7.4 und 10.0) und einer Konzentration von 10 μ M durchgeführt. Außerdem wurde das Silanol **4b**·HCl zusätzlich bei höheren Konzentrationen (2.5 mM bei pH 1.0 und pH 5.0 sowie 1 mM bei pH 7.4 und pH 10.0) untersucht. Die Abbildungen 1 und 2 illustrieren die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen.

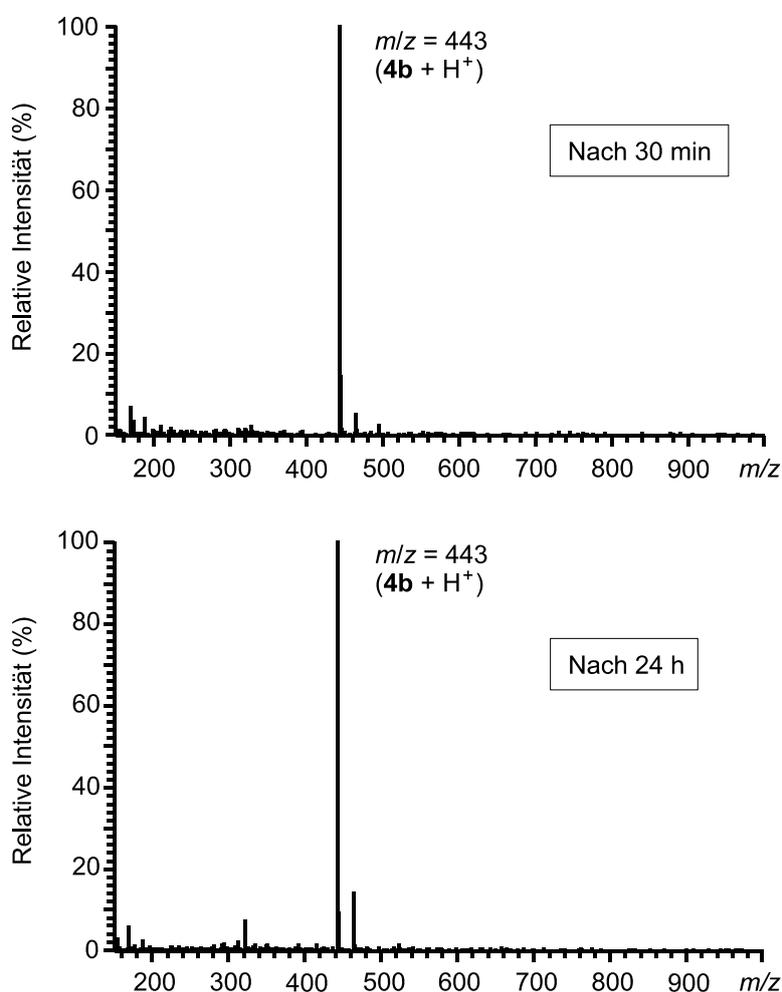


Abb. 1 ESI-MS-Spektren von gepufferten wässrigen Lösungen von **4b**·HCl (pH = 5, c = 10 μ M, T = 20 °C). Man erkennt das Signal des Ammonium-Kations ($m/z = 443$). Die Spektren wurden 30 min (oben) und 24 h (unten) nach Herstellung der Proben aufgenommen.

* Diese Untersuchungen wurden mit Unterstützung von Herrn Michael Kraus sowie Frau Claudia Freitag, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie, Universität Würzburg, durchgeführt.

3. Sila-panamesine

Die Massenspektren wässriger Lösungen von **4b**·HCl zeigen das charakteristische Signal für das protonierte Sila-panamesine-Molekül ($m/z = 443$) bei allen gemessenen pH-Werten. Dies gilt für frisch hergestellte ebenso wie für 24 h alte Proben (Abbildung 1).

Analysiert man Lösungen des Disiloxans (*S,S*)-**32** auf dieselbe Weise, so kann im Falle der frisch bereiteten Lösungen bei pH 1.0 und pH 5.0 nur das einfach protonierte Disiloxan ($m/z = 867$) zusammen mit der doppelt protonierten Spezies ($m/z = 434$) nachgewiesen werden. Das protonierte Silanol ist nicht messbar. Nach 24 h konnte allerdings das Signal für protoniertes Sila-panamesine zusammen mit einfach und zweifach protoniertem Disiloxan detektiert werden (Abbildung 2). Bei physiologischen (pH 7.4) und alkalischen Bedingungen (pH 10.0) konnte nach 24 h lediglich das Silanol nachgewiesen werden.

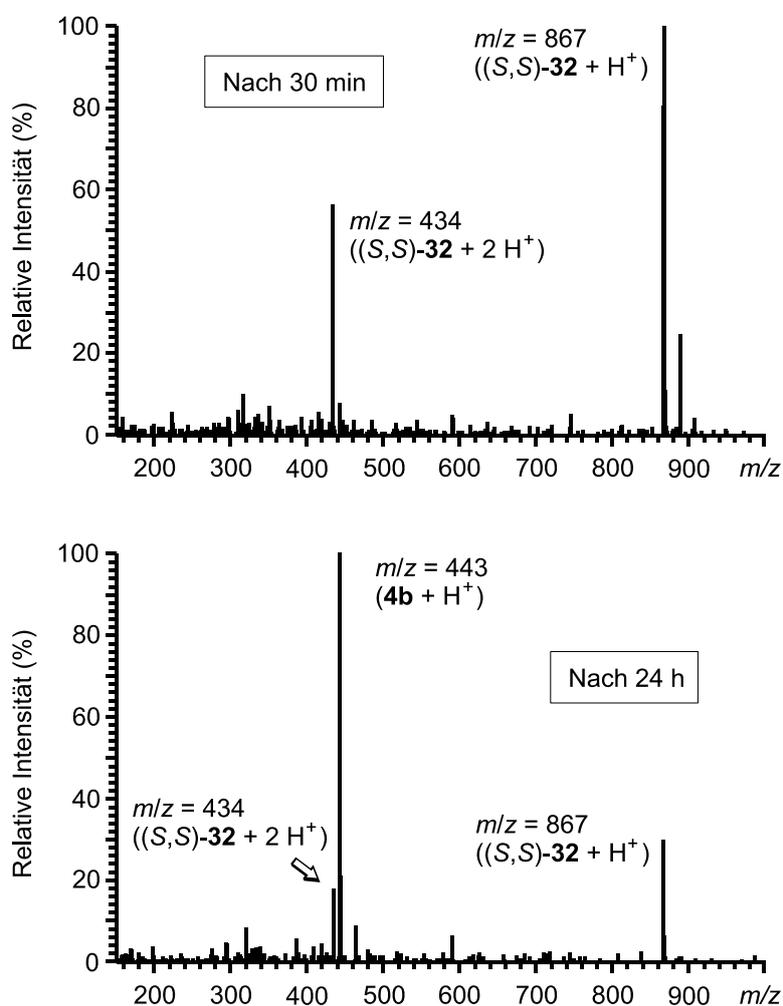


Abb. 2 ESI-MS-Spektren von gepufferten wässrigen Lösungen von (*S,S*)-**32** (pH = 5, $c = 10 \mu\text{M}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Man erkennt das Signal des Monoammonium-Kations ($m/z = 867$) sowie des Diammonium-Kations ($m/z = 434$). Ebenfalls zu sehen ist das Signal von protoniertem **4b** ($m/z = 443$) als Hinweis auf eine hydrolytische Spaltung des Disiloxans. Die Spektren wurden 30 min (oben) und 24 h (unten) nach Herstellung der Proben aufgenommen.

Die Stabilität des Silanols konnte auch für Lösungen einer Konzentration von 2.5 mM (pH = 1.0, pH = 5.0) bzw. 1 mM (pH = 7.4, pH = 10.0) belegt werden. Keine dieser Proben zeigte messbare Mengen des Disiloxans.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Silanol **4b** bei allen durchgeführten Messungen keine Kondensation zum entsprechenden Disiloxan zeigte. Lösungen der Verbindung (*S,S*)-**32** enthielten dagegen nach 24 h deutlich messbare Mengen an Silanol, was bedeutet, dass in wässriger Lösung bei allen untersuchten pH-Werten eine hydrolytische Spaltung des Disiloxans nachgewiesen werden konnte.

3.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Konformation der Kationen von **4a**·HCl und **4b**·HCl in Lösung

Lösungen von **4b**·HCl in [D₆]DMSO zeigten bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 22 °C einen doppelten Signalsatz im ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektrum. Durch zusätzliche ¹H, ¹H-COSY-, ¹³C, ¹H-COSY- sowie ¹H, ¹H-EXSY-NMR-Experimente ließ sich die beobachtete Signalverdopplung auf das Vorhandensein zweier Konformere zurückführen, die etwa im Verhältnis 2:1 vorliegen. Im Falle der Kohlenstoff-Verbindung **4a**·HCl ließen sich ebenfalls zwei Konformere detektieren: Hier überwiegt jedoch eines der beiden Konformere deutlich (Verhältnis etwa 12:1). Abbildung 3 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der beiden Verbindungen **4a**·HCl und **4b**·HCl im Vergleich; es lässt sich hier überdies die deutliche (> 1 ppm) Tieffeld-Verschiebung erkennen, die das Proton der Hydroxyl-Gruppe beim Austausch Kohlenstoff (**4a**·HCl: $\delta_{OH} = 5.5$ ppm) gegen Silicium (**4b**·HCl: $\delta_{OH} = 6.70$ ppm bzw. 6.73 ppm für die beiden Konformere) erfährt.

Dass es sich bei **4a**·HCl und **4b**·HCl in der Tat um zwei Konformere des Ammonium-Kations handelt und nicht etwa um die protonierte und unprotonierte Form von **4a**·HCl und **4b**·HCl, ist aufgrund der doppelten Signalsätze für die NH-Protonen belegt. Diese Protonen dienen als Sonde, da durch Integration dieser Signale auf das vorliegende Verhältnis der jeweiligen Konformere geschlossen wurde. Auf gleiche Weise lassen sich auch weitere Protonen-Signale integrieren, im Falle von **4a**·HCl die Protonen *H*-2 oder *H*-6 des 3,4-Methylenedioxyphenyl-Substituenten, oder im Falle von **4b**·HCl die Protonen der SiCH₂-Gruppe sowie die ²⁹Si-NMR-Signale. Alle diese Integrationen führen zu den oben angegebenen Verhältnissen der jeweiligen Konformere von etwa 12:1 (**4a**·HCl) bzw. 2:1 (**4b**·HCl). Zeitabhängige Messungen (beide Proben wurden jeweils unmittelbar nach Probenzubereitung sowie 7 Tage später vermessen) zeigten keine Änderungen der Signalintensitäten.

3. Sila-panamesine

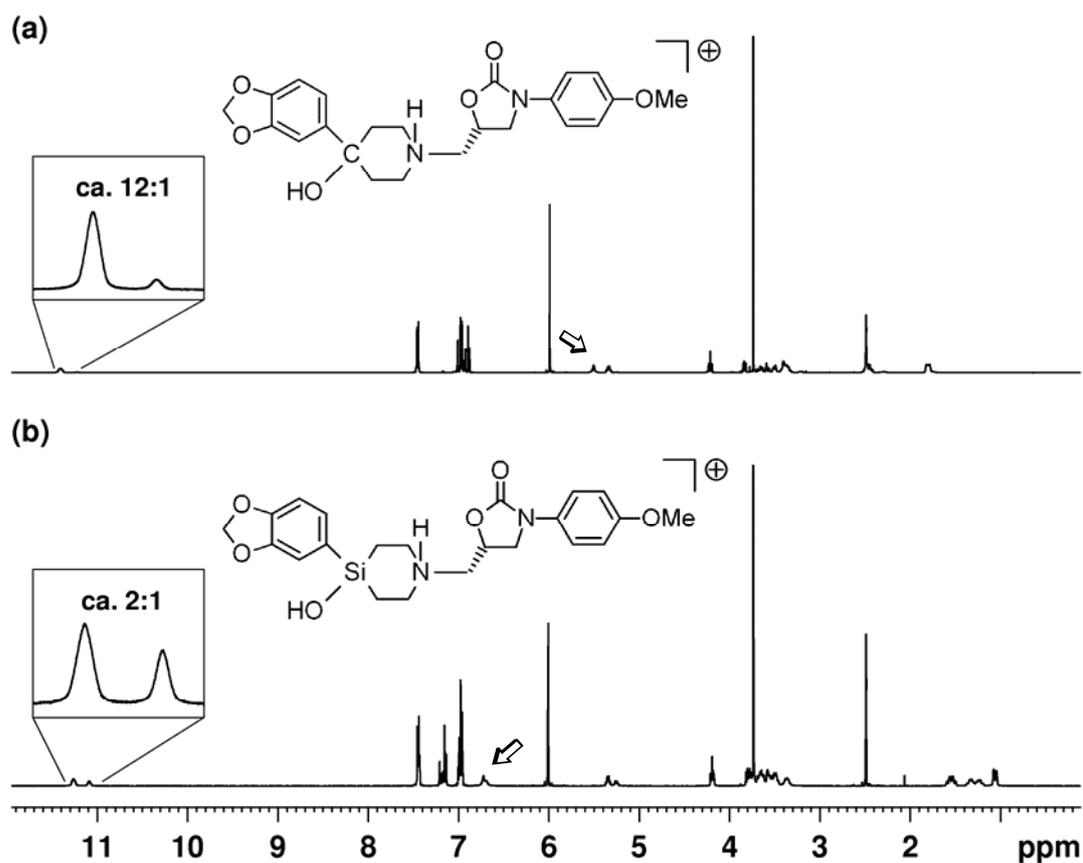
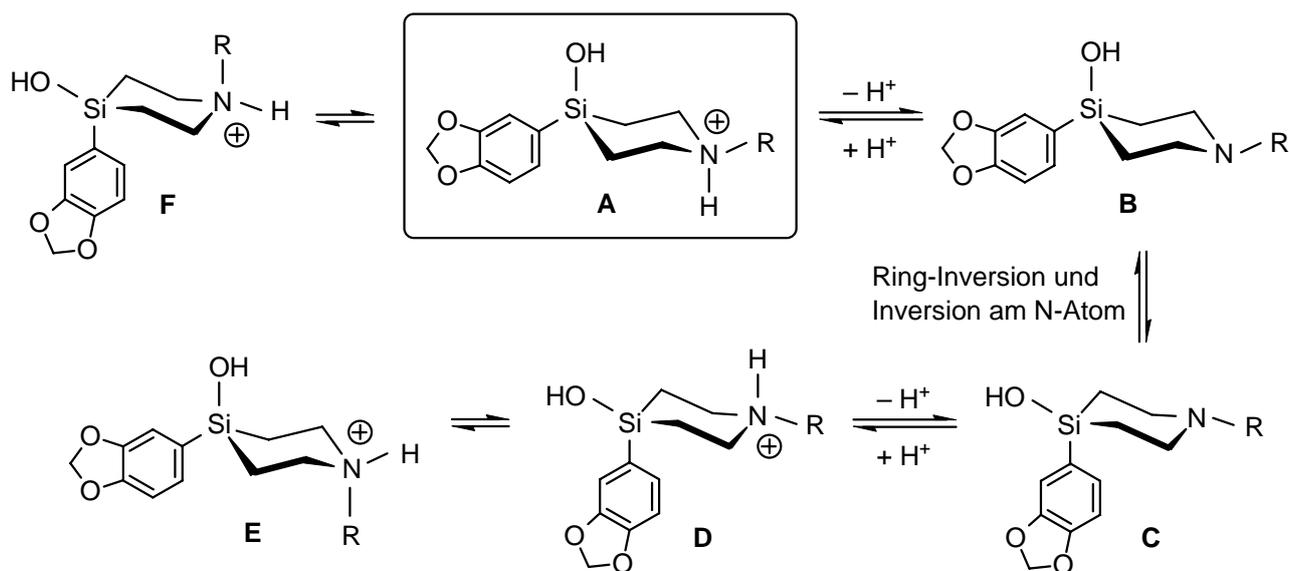


Abb. 3 ¹H-NMR-Spektren der C/Si-Analoga **4a**·HCl (a) und **4b**·HCl (b). Hervorgehoben sind die Signale der jeweiligen Paare von NH-Protonen, die den beiden in Lösung vorhandenen Konformeren entsprechen ([D₆]DMSO, 500.1 MHz, 22 °C). Die Pfeile (⇔) markieren die Protonen der Hydroxyl-Gruppen.



Schema 5

Die weiteren Untersuchungen mittels ^1H , ^1H -EXSY-NMR-Experimenten zeigten bei Verbindung **4a**·HCl den Austausch der $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{CH}_2\text{N}$ - und $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Protonen des Piperidinium-Gerüsts sowie der Protonen *H*-2 und *H*-6 des 3,4-Methylenedioxyphenyl-Substituenten. Für das Silanol **4b**·HCl konnten deutliche Cross-Peaks für die $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ - und die $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Protonen beobachtet werden.

Der in Schema 5 am Beispiel der Silicium-Verbindung **4b**·HCl gezeigte hypothetische Mechanismus für die Einstellung des Konformerengleichgewichts geht von einer initialen Deprotonierung des mutmaßlichen Hauptkonformers **A** (hier liegen beide sterisch anspruchsvollen Ring-Substituenten in äquatorialer Anordnung vor) zur Zwischenstufe **B** aus. Inversion des 4-Sila-piperidin-Ringes – verbunden mit Inversion am Stickstoff-Atom – führt zum Intermediat **C**, welches durch Reprotonierung in das Konformer **D** überführt wird; durch erneute Ring-Inversion gelangt man schließlich zum Konformer **E**. Ausgehend von **A** gelangt man durch Inversion des 4-Sila-piperidin-Ringes zum Konformer **F**, welches beide sterisch anspruchsvollen Substituenten in axialer Anordnung aufweist und daher als das energetisch ungünstigste Konformer angesehen werden kann. In den Konformeren **C** und **D** liegt der 3,4-Methylenedioxyphenyl-Substituent in einer axialen Anordnung vor, in Konformer **E** die Gruppe des 4-Sila-piperidin-Stickstoffs. Beim NMR-spektroskopisch beobachtbaren zweiten Konformer (neben **A**) muss es sich entweder um **D** oder um **E** handeln, da **B** und **C** unprotonierte Spezies sind und somit nicht den beobachteten doppelten Signalsatz für die *NH*-Protonen liefern können. Bei näherer Betrachtung der chemischen Verschiebungen ausgewählter Atome lässt sich diese Frage mit einiger Sicherheit beantworten. So ist beispielsweise der Unterschied der chemischen Verschiebungen für die beiden Konformere der Silicium-Verbindung **4b**·HCl relativ deutlich für die *NH*-Protonen ($\delta = 11.1$ ppm bzw. 11.3 ppm) sowie die Kohlenstoff-Atome in Nachbarschaft des Stickstoff-Atoms, sowohl innerhalb des Sila-piperidinium-Ringes ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2$; $\delta = 51.3$ ppm und 51.9 ppm bzw. 52.2 ppm und 53.3 ppm) wie außerhalb ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2$; $\delta = 54.8$ ppm bzw. 58.7 ppm). Demgegenüber ist die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den dem Silicium benachbarten Kohlenstoff-Atomen des Sila-piperidinium-Ringes zwar verhältnismäßig groß ($\delta = 9.5$ ppm und 9.7 ppm bzw. 11.8 ppm und 12.1 ppm), für die *OH*-Protonen ($\delta_{\text{OH}} = 6.70$ ppm bzw. 6.73 ppm), die Kohlenstoff-Atome des 3,4-Methylenedioxyphenyl-Substituenten und für das Silicium-Atom selbst ($\delta = -11.6$ ppm bzw. -11.1 ppm) finden sich jedoch nur relativ geringe Unterschiede. Diese Befunde deuten somit insgesamt auf eine Konformation hin, die gegenüber **A** Veränderungen in der Umgebung des Stickstoff-Atoms aufweist, während der Bereich um das Silicium-Atom wenig betroffen ist. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt also das Konformer **E** neben **A** vor. Diese Vermutung konnte im

Gegensatz zur verwandten Verbindung Sila-haloperidol jedoch nicht durch zusätzlich durchgeführte ^1H , ^1H -NOESY-NMR-Experimente bestätigt werden.^{2h}

Im Falle der Kohlenstoff-Verbindung **4a**·HCl kann für das dominierende Konformer von einer zu **A** analogen Spezies (beide Ring-Substituenten in äquatorialer Anordnung) ausgegangen werden. Aufgrund der geringen Signalintensität (Konformeren-Verhältnis 12:1) ließ sich über die Struktur des zweiten Konformers keine weitere Aussage machen.

3.6 Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Verbindung (*S*)-**31**

Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Verbindung (*S*)-**31** bedurfte es einer speziellen Analytik, welche die quantitative Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses von (*S*)-**31**/*(R)*-**31** erlaubte. Die ^1H -NMR-Spektroskopie in Verbindung mit dem Einsatz eines enantiomerenreinen chiralen Solvatationsreagenzes bot sich hierfür an. Das analytische Prinzip dieser Methode beruht auf der Bildung diastereomerer Assoziate zwischen den Enantiomeren und dem chiralen Hilfsreagenz sowie der NMR-spektroskopischen Quantifizierung dieser Assoziate durch Integration geeigneter Resonanzsignale.^{35,36}

Die NMR-spektroskopische Untersuchung an einer Lösung von (*S*)-**31** erfolgte in Gegenwart von 1.5 Mol-Äquivalenten (*R*)-(-)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol [(*R*)-TFAE („Pirkles Alkohol[®]“)] als chiralem Solvatationsreagenz in CD_2Cl_2 als Lösungsmittel. Bei den zu quantifizierenden Enantiomeren von **31** spalteten sich in den ^1H -NMR-Spektren die Signale der $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}$ -Gruppe so auf, dass sie problemlos integriert werden konnten. In Abbildung 4 ist dargestellt, wie der Enantiomerenüberschuß von (*S*)-**31** mit dem Hilfsreagenz (*R*)-TFAE bestimmt wurde.



(*R*)-(-)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol

Nach Zugabe von 1.5 Mol-Äquivalenten (*R*)-TFAE erhielt man im Falle von *rac*-**31** für die $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}$ -Gruppe (AB-Teil eines ABX-Systems) zwei getrennte Signalsätze mit identischer Intensität (Abbildung 4). Für Verbindung (*S*)-**31** konnte über das

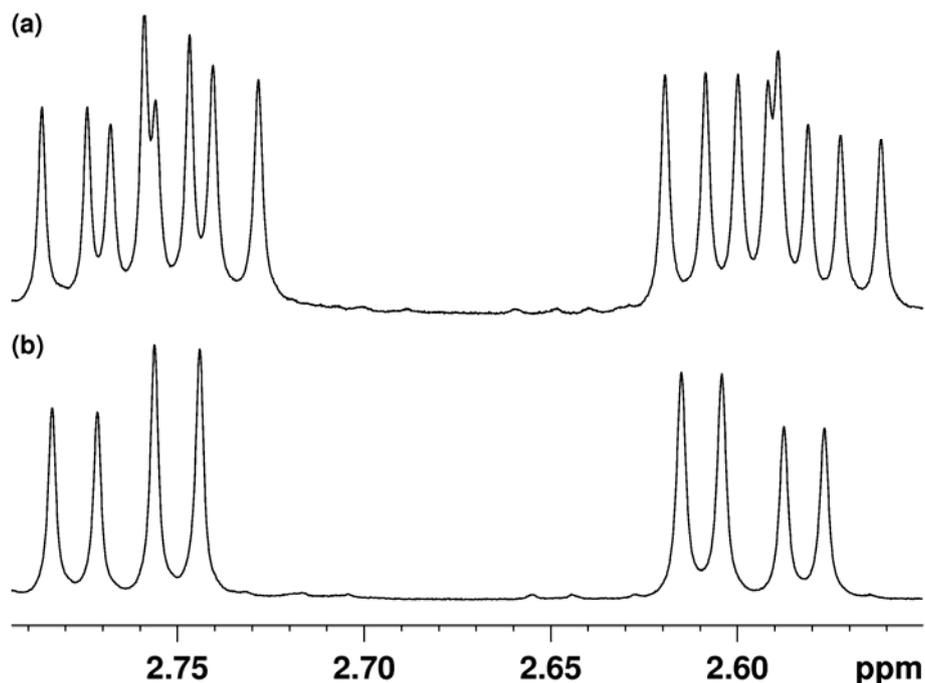


Abb. 4 ^1H -NMR-spektroskopische Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses (*S*)-**31**/*R*-**31** mit (*R*)-TFAE als Solvationsreagenz [Molverhältnis **31**:(*R*)-TFAE = 1:1.5; Lösungsmittel CD_2Cl_2 ; Messfrequenz 500.1 MHz; ca. 22 °C]. Aufspaltungsmuster der $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}$ -Gruppe: a) *rac*-**31** in Gegenwart von (*R*)-TFAE; b) (*S*)-**31** in Gegenwart von (*R*)-TFAE.

Intensitätsverhältnis der genannten Resonanzsignale der Enantiomerenüberschuß bestimmt werden. Entsprechend der relativen Nachweisgrenze des ^1H -NMR-Experiments konnte für (*S*)-**31** auf eine Enantiomerenreinheit von >99% ee geschlossen werden.

3.7 Bestimmung der absoluten Konfiguration der Verbindungen **4a**·HCl und (*S*)-**31** mittels Röntgenbeugung

Einkristalle der Verbindungen **4a**·HCl und (*S*)-**31** wurden röntgenographisch untersucht (siehe Kapitel 7.1 bzw. 7.10), um anhand der ermittelten Daten die absolute Konfiguration der Verbindungen festlegen zu können. Für den „Flack-Parameter“ $x(u)$ der in den Abbildungen 5 und 6 gezeigten Konfigurationen wurden folgende Werte erhalten: **4a**·HCl, $x = 0.03(5)$ und (*S*)-**31**, $x = 0.13(10)$. Folgt man der Argumentation von Flack,³⁷ so ist die Konfigurationsbestimmung einer enantiomerenreinen Substanz mit Hilfe des Flackparameters x und seiner Standardabweichung (u) nur dann genügend vertrauenswürdig, wenn $|x| < 2u$ und gleichzeitig $u < 0.1$ erfüllt ist. Dies ist im Falle der Verbindung **4a**·HCl gegeben, für (*S*)-**31** jedoch nicht. Das bedeutet, dass die in Abbildung 5 gezeigte Konfiguration von **4a**·HCl als gesichert angesehen werden kann. Dagegen ist

der für (*S*)-**31** gesammelte Datensatz nach Flack nicht genügend aussagekräftig, um die in Abbildung 6 gezeigte Konfiguration zu beweisen.

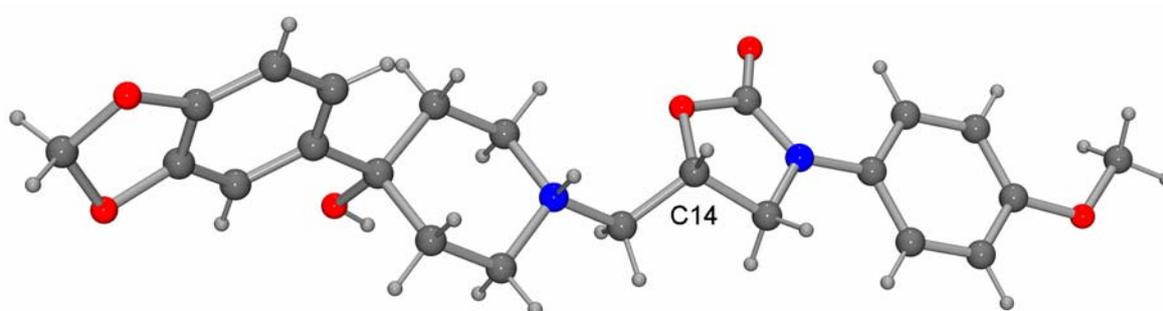


Abb. 5 Struktur des Kations im Kristall von **4a**·HCl.

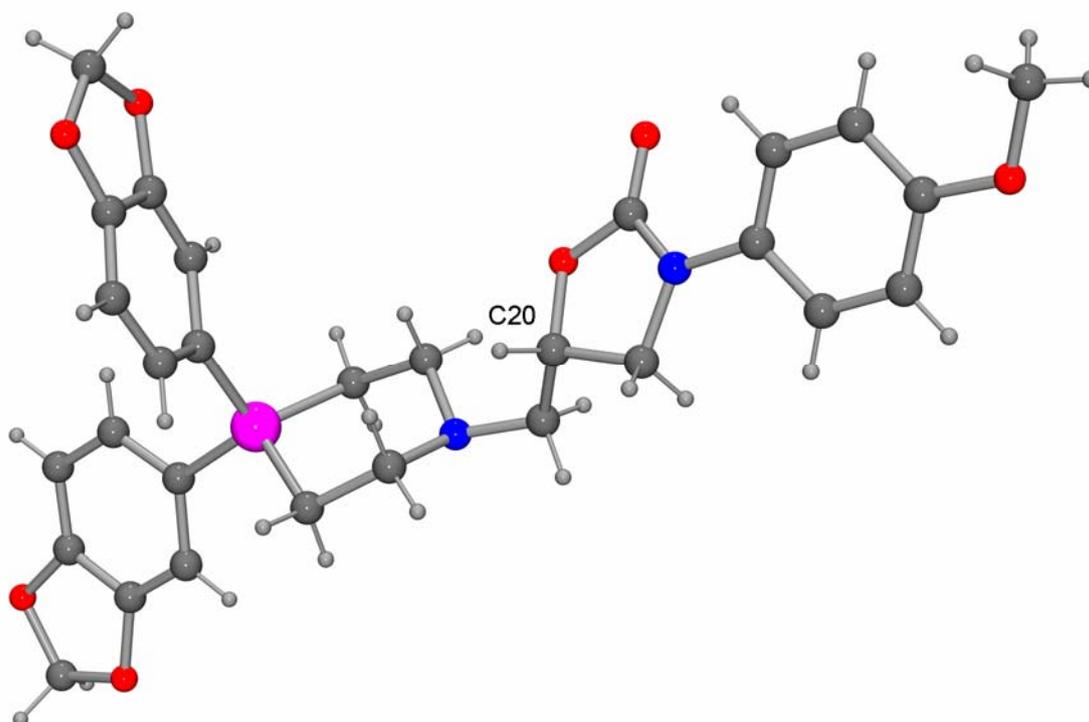


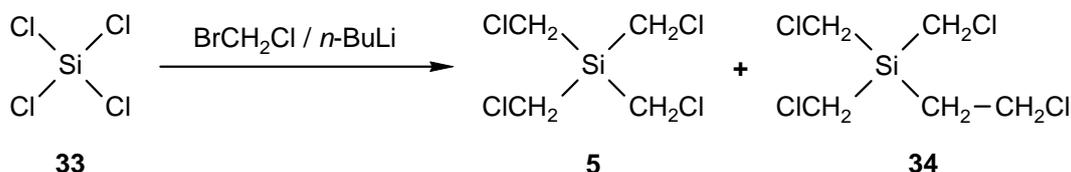
Abb. 6 Molekülstruktur von (*S*)-**31** im Kristall.

Für die Enantiomerenreinheit der Verbindungen sprechen im Falle von **4a**·HCl die Verwendung des enantiomerenreinen Eduktes (*S*)-Glycidol (>99% ee, vom Hersteller durch Zertifikat bestätigt) und die Tatsache, dass alle weiteren Umsetzungen keinen Einfluss auf das Stereozentrum haben. Im Falle von (*S*)-**31** konnte die Enantiomerenreinheit durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen (siehe Kapitel 3.6) gezeigt werden.

4. Siliciumhaltige Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan

4.1 Darstellung von Tetrakis(chlormethyl)silan (5)

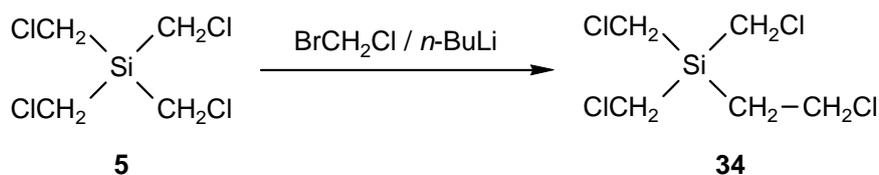
Tetrakis(chlormethyl)silan (**5**) wurde ausgehend von Tetrachlorsilan (**33**) in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 6 dargestellt.²² Dabei wurde **33** mit vier Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in THF/*n*-Hexan bei -65 °C ($\pm 3\text{ °C}$) umgesetzt.³⁸⁻⁴⁰ Man erhielt **5** in 26%iger Ausbeute, wobei als Nebenprodukt (2-Chlorethyl)tris(chlormethyl)silan (**34**) in 27%iger Ausbeute anfiel. Im Unterschied zur bis dato bekannten Synthesevorschrift wurde hierbei eine saubere Trennung der Verbindungen **5** und **34** nur durch Chromatographie erreicht. Die in Lit. [22] beschriebene Isolierung von **5** durch Kugelrohrdestillation und anschließende Kristallisation konnte nicht reproduziert werden.



Schema 6

4.2 Umsetzung von Tetrakis(chlormethyl)silan (5) mit BrCH₂Cl/*n*-BuLi

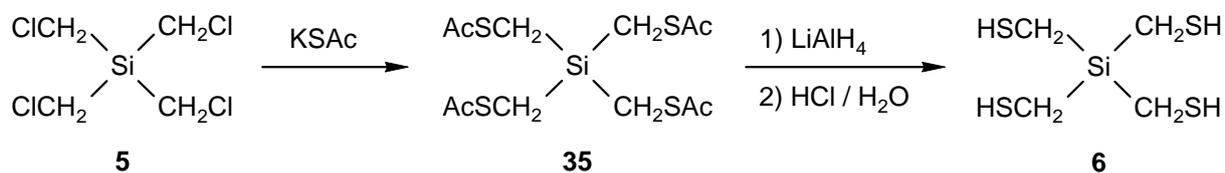
Es wird angenommen, dass die in Abschnitt 4.1 beschriebene Bildung von Verbindung **34** auf eine Kupplungsreaktion von **5** mit einem Mol-Äquivalent des Reagenzgemisches Bromchlormethan/*n*-Butyllithium zurückzuführen ist. Mit Hilfe eines Kontroll-experiments, bei dem **5** mit einem Mol-Äquivalent Bromchlormethan/*n*-Butyllithium unter den in obigem Abschnitt beschriebenen Bedingungen umgesetzt wurde (Schema 7), konnte die Bildung von Verbindung **34** anhand von GC/EI-MS-Daten nachgewiesen werden.



Schema 7

4.3 Darstellung von Tetrakis(mercaptomethyl)silan (6)

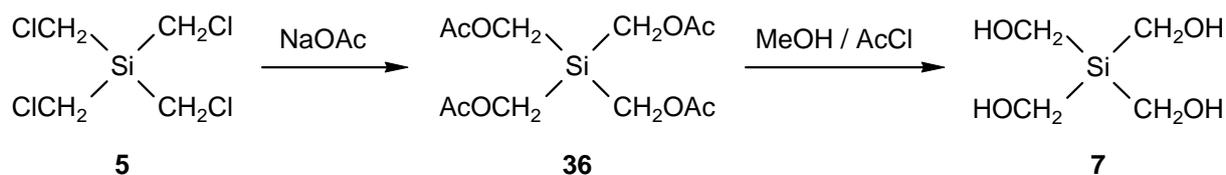
Tetrakis(mercaptomethyl)silan (**6**) wurde ausgehend von **5** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 8 in einer Gesamtausbeute von 74% dargestellt. Durch Umsetzung von **5** mit Kaliumthioacetat in THF erhielt man Tetrakis(acetylthiomethyl)silan (**35**) (Ausbeute 80%), welches nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließender Aufarbeitung mit Salzsäure in 93%iger Ausbeute **6** ergab.



Schema 8

4.4 Darstellung von Tetrakis(hydroxymethyl)silan (7)

Tetrakis(hydroxymethyl)silan (**7**) wurde ausgehend von **5** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 9 in einer Gesamtausbeute von 56% dargestellt. Die Reaktion von **5** mit Natriumacetat in Dimethylformamid (DMF) ergab in 77%iger Ausbeute Tetrakis(acetoxymethyl)silan (**36**), welches durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Acetylchlorid zu **7** umgesetzt wurde (Ausbeute 73%).



Schema 9

4.5 Darstellung von Tetrakis(brommethyl)silan (8)

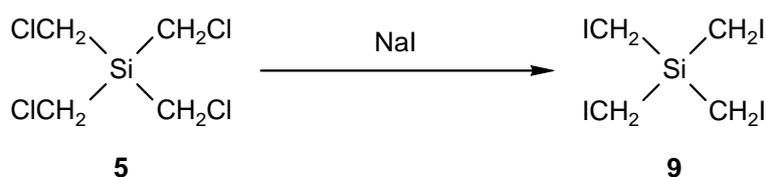
Tetrakis(brommethyl)silan (**8**) wurde in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 10 aus Tetrakis(hydroxymethyl)silan dargestellt. Dazu wurde **7** mit Phosphortribromid in Toluol zu Verbindung **8** umgesetzt (Ausbeute 75%).



Schema 10

4.6 Darstellung von Tetrakis(iodmethyl)silan (9)

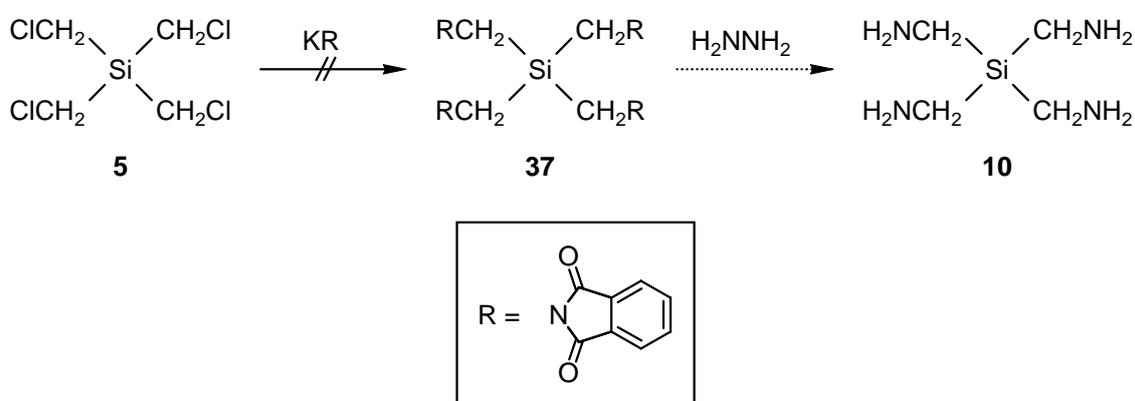
Tetrakis(iodmethyl)silan (**9**) wurde durch eine Finkelstein-Reaktion aus Tetrakis(chlormethyl)silan erhalten. Hierzu wurde **5** mit Natriumiodid in Aceton in 81%iger Ausbeute zu Verbindung **9** umgesetzt (Schema 11).



Schema 11

4.7 Versuche zur Darstellung von Tetrakis(aminomethyl)silan (**10**)

Die Einführung der Amino-Funktion wurde zunächst über eine Gabriel-Synthese versucht. Dabei sollte in Anlehnung an die Synthese von Bis(aminomethyl)dimethylsilan,⁴¹ welche von Bis(chlormethyl)dimethylsilan ausgeht, zunächst Verbindung **5** mit vier Mol-Äquivalenten Kaliumphthalimid in DMF umgesetzt werden. Das dabei entstehende Tetrakis(phthalimidomethyl)silan (**37**) sollte dann mit Hydrazin zu Tetrakis(aminomethyl)silan (**10**) reagieren (Schema 12).



Schema 12

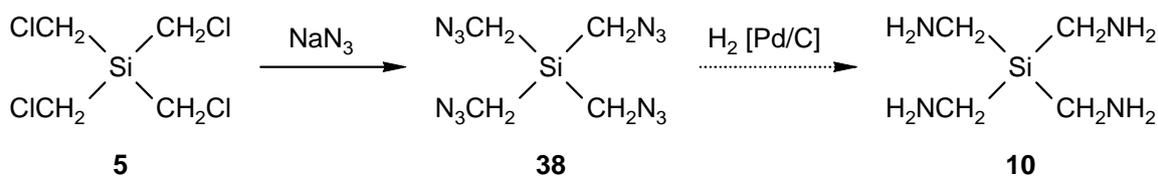
Allerdings war es nicht möglich, Verbindung **37** zu erhalten. Zwar konnte durch Reaktionskontrolle per Gaschromatographie die Abnahme der Konzentration von **5** verfolgt werden, man konnte jedoch kein Produkt isolieren. Eine erneute Durchführung obiger Reaktion bei Raumtemperatur ergab nach zwei Tagen ebenfalls nur ein Gemisch vieler verschiedener Substanzen, von denen keine isoliert und charakterisiert werden konnte. Ebenfalls erfolglos war der Versuch, Tetrakis(iodmethyl)silan – welches eine höhere Reaktivität bezüglich einer Substitutionsreaktion haben sollte – bei einer Temperatur von 0 °C mit Kaliumphthalimid umzusetzen.

Es wurden noch weitere Versuche unternommen, Verbindung **5** mit anderen Aminen zu isolierbaren Produkten umzusetzen. So führte weder die Reaktion von **5** mit *N*-Benzyl(methyl)amin noch mit Dibenzylamin zu den gewünschten Produkten. Im ersteren Fall hätte man bei erfolgreicher Synthese ein Silan erhalten, welches nach Abspaltung der Benzyl-Gruppen über einfach geschützte Amin-Funktionen verfügt, was für weitere Synthesen wünschenswert gewesen wäre. Bei der Umsetzung mit Dibenzylamin hingegen hätte eine Abspaltung der Benzyl-Funktionen direkt zu Verbindung **10** geführt. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels von Acetonitril zu DMF oder Änderungen der

gewählten Reaktionstemperatur (Raumtemperatur oder Rückfluss) erbrachten keine positiven Ergebnisse.

4.8 Darstellung von Tetrakis(azidomethyl)silan (**38**)

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für primäre Amine ist die Reaktion von Halogen-substituierten Verbindungen mit Natriumazid und anschließende Reduktion der Azid-Gruppe mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Kohle. Dies schien für die Darstellung von Tetrakis(aminomethyl)silan eine geeignete Methode zu sein, zumal es sich im Gegensatz zu den meisten in Kap. 4.7 verwendeten Aminen hierbei um ein sehr kleines Nukleophil handelt. Allerdings musste bei dieser Synthese aufgrund des hohen Stickstoffgehalts des entstehenden Tetraazids mit einer explosiven Verbindung gerechnet werden.



Explosiv!

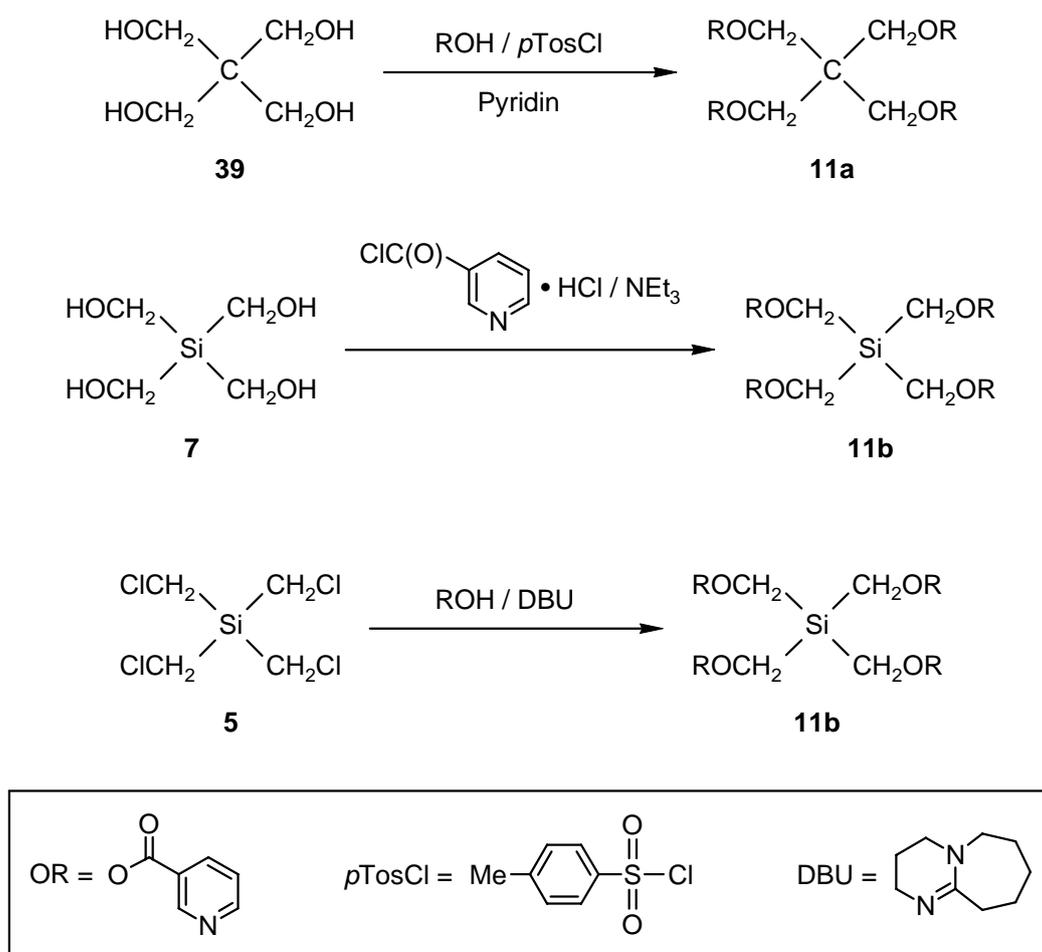
Schema 13

So wurde Verbindung **5** gemäß Schema 13 mit 4 Mol-Äquivalenten Natriumazid in Sulfolan zu Tetrakis(azidomethyl)silan (**38**) umgesetzt (Ausbeute 58%). Allerdings musste festgestellt werden, dass Verbindung **38** auch bei äußerst vorsichtiger Behandlung spontan und sehr heftig detoniert. Aufgrund der gemachten Beobachtungen wurde auf eine erneute Synthese von **38** und die anschließend geplante Reduktion zu Tetrakis(aminomethyl)silan verzichtet.

5. Sila-niceritrol und Sila-hepronicate

5.1 Darstellung von Niceritrol (11a) und Sila-niceritrol (11b)

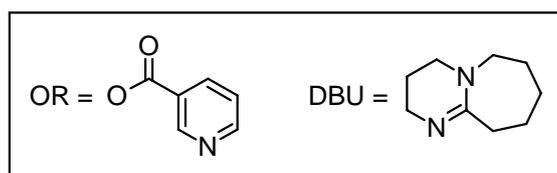
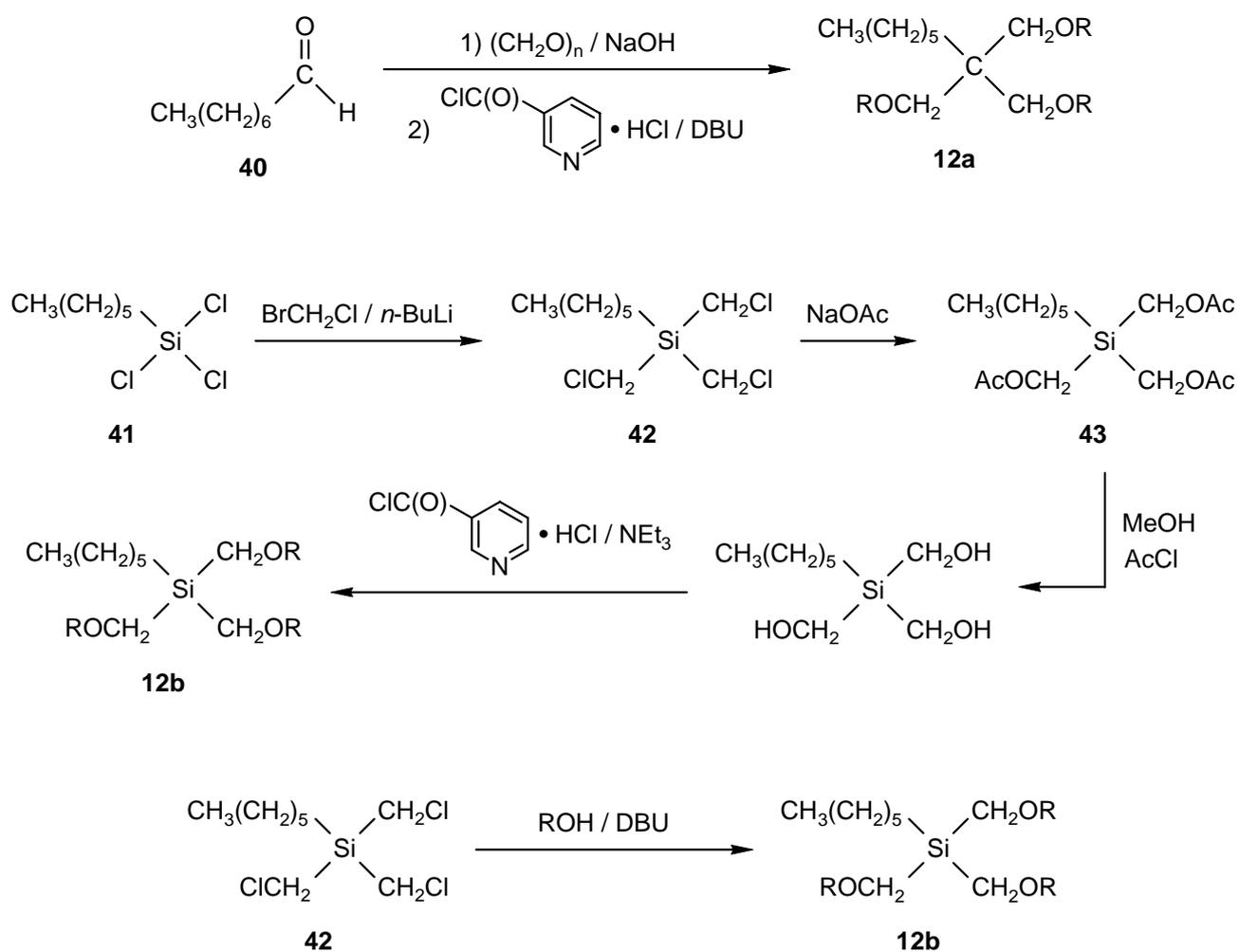
Niceritrol (**11a**) wurde ausgehend von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (**39**) gemäß Schema 14 dargestellt. Dazu wurde **39** mit Nicotinsäure in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin zu **11a** umgesetzt (Ausbeute 46%). Sila-niceritrol (**11b**) konnte aus Tetrakis(hydroxymethyl)silan durch Reaktion mit Nicotinsäurechloridhydrochlorid in Gegenwart von Triethylamin in Acetonitril in 46%iger Ausbeute erhalten werden. Alternativ dazu war es auch möglich, Verbindung **11b** ausgehend von Tetrakis(chlormethyl)silan mit Nicotinsäure in Gegenwart von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) zu synthetisieren (Ausbeute 74%).



Schema 14

5.2 Darstellung von Hepronicate (12a) und Sila-hepronicate (12b)

Hepronicate (**12a**) wurde ausgehend von *n*-Octanal (**40**) gemäß Schema 15 dargestellt. Zu diesem Zweck wurde Verbindung **40** durch Reaktion mit *p*-Formaldehyd in Gegenwart von Natriumhydroxid in *t*-Butylmethylether und anschließend durch Umsetzung mit Nicotinsäurechloridhydrochlorid in Gegenwart von DBU in Verbindung **12a** überführt (Ausbeute 11%). Sila-hepronicate (**12b**) konnte aus Trichlor(*n*-hexyl)silan (**41**) in einer vierstufigen Synthese in einer Gesamtausbeute von 23% dargestellt werden (Schema 15).



Schema 15

Im ersten Reaktionsschritt wurde **41** unter Zugabe von drei Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in THF/*n*-Hexan bei -65 °C ($\pm 3\text{ °C}$) in 66%iger Ausbeute zu Tris(chlormethyl)(*n*-hexyl)silan (**42**) umgesetzt, welches dann unter Verwendung von Natriumacetat in DMF in Tris(acetoxymethyl)(*n*-hexyl)silan (**43**) überführt wurde (Ausbeute 63%). Verbindung **43** wurde durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Acetylchlorid zu *n*-Hexyltris(hydroxymethyl)silan umgesetzt. Diese Verbindung wurde allerdings nur als Rohprodukt isoliert und dann direkt mit Nicotinsäurechloridhydrochlorid in Gegenwart von Triethylamin in Acetonitril zu Sila-hepronicate umgesetzt (Ausbeute 56%). Auch für diese Zielverbindung konnte eine alternative Syntheseroute etabliert werden (vgl. die Synthese von Sila-niceritrol, Kap. 5.1). Dazu wurde Verbindung **42** direkt unter Zugabe von Nicotinsäure in Gegenwart von DBU in Acetonitril in **12b** überführt (Ausbeute 66%).

6. Siliciumhaltige Analoga eines selektiven N-Typ-Calciumkanal-Antagonisten

6.1 Darstellung der enantiomerenreinen Verbindungen (S)-14a·HCl und (S)-15a·HCl

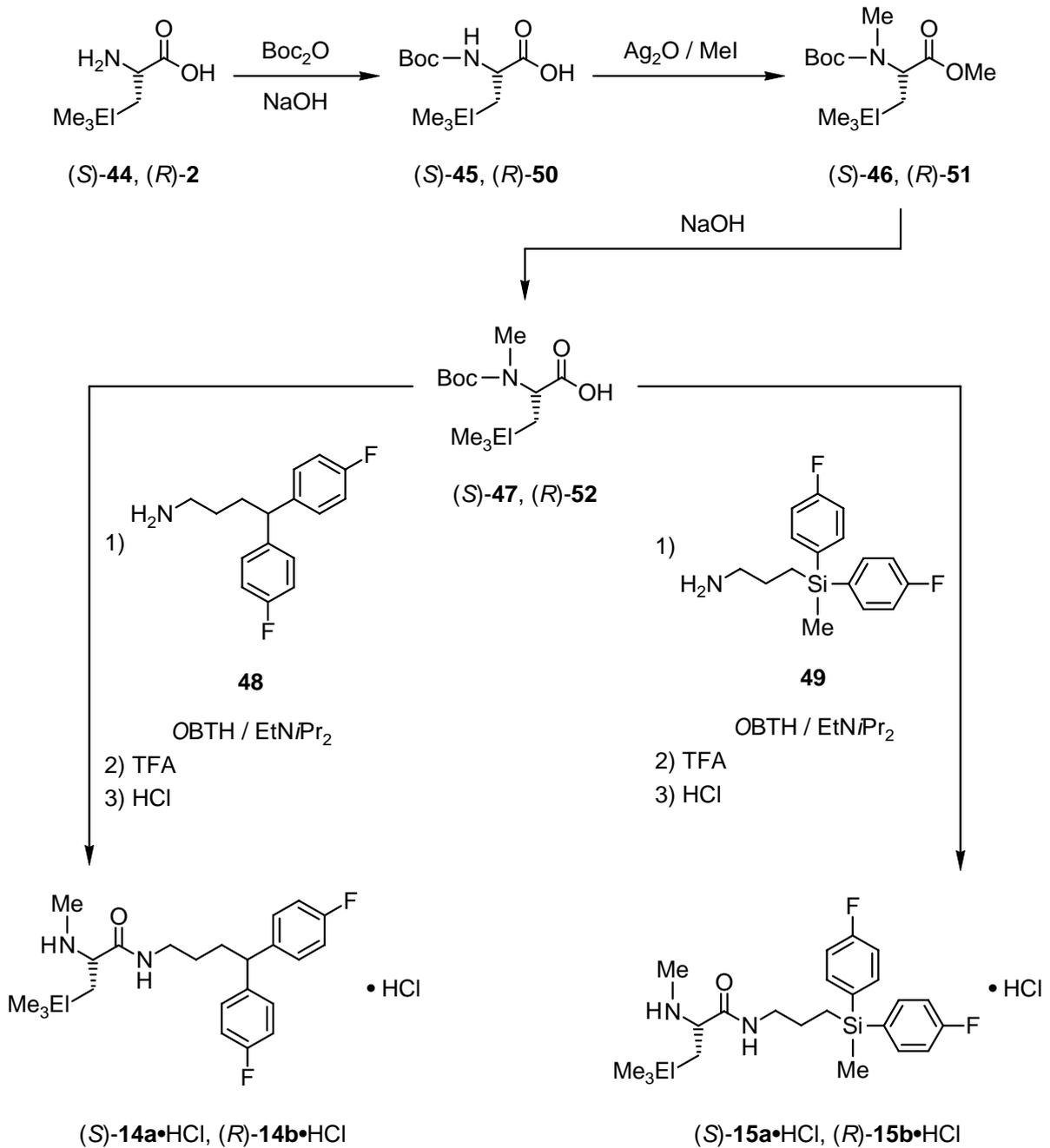
6.1.1 Darstellung von (S)-(1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-4,4-dimethyl-1-oxopentan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((S)-14a·HCl)

Die Darstellung von Verbindung (S)-14a·HCl erfolgte in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 16 ausgehend von (S)-4-Methylleucin ((S)-44) in einer Gesamtausbeute von 42%. Die Aminosäure (S)-44 wurde zunächst unter Einsatz von Di-*t*-butyldicarbonat und Natriumhydroxid in Wasser/1,4-Dioxan zu (S)-*N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-4-methylleucin ((S)-45) umgesetzt (Ausbeute 89%), welches anschließend durch Reaktion mit Methyljodid in Gegenwart von Silber(I)oxid in DMF in (S)-*N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-*N*,4-dimethylleucinmethylester ((S)-46) überführt wurde (Ausbeute 73%). Die Verseifung von (S)-46 mit Hilfe von Natriumhydroxid in Wasser/Ethanol führte in 97%iger Ausbeute zu (S)-*N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-*N*,4-dimethylleucin ((S)-47). Anschließend Kupplung von (S)-47 mit 4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamin (48) unter Zugabe von *O*-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluroniumhexafluorphosphat (OBTH) und Ethyl(diisopropyl)amin in DMF – gefolgt von der Abspaltung der *N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-Schutzgruppe mit Hilfe von Trifluoressigsäure und Bildung des Hydrochlorids mit Chlorwasserstoff in Diethylether – ergab (S)-14a·HCl in 67%iger Ausbeute.

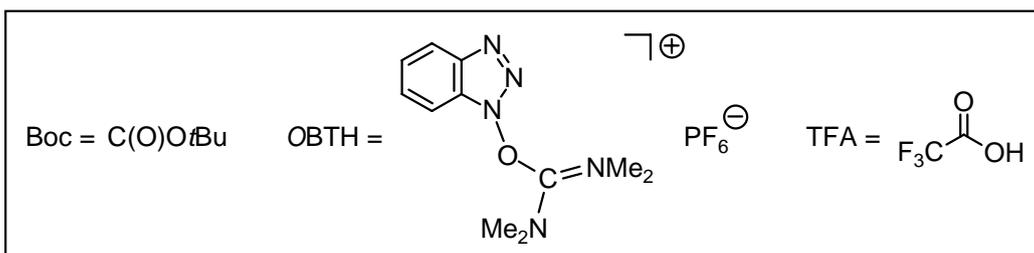
6.1.2 Darstellung von (S)-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-4,4-dimethyl-1-oxopentan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((S)-15a·HCl)

Die Zielverbindung (S)-15a·HCl wurde in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 16 ausgehend von (S)-44 in einer Gesamtausbeute von 44% synthetisiert. Dazu wurde, wie bereits in Kap. 6.1.1 beschrieben, zunächst (S)-44 in die Verbindung (S)-47 überführt und diese anschließend durch Kupplung mit (3-Aminopropyl)bis(4-fluorphenyl)(methyl)silan (49) unter Zugabe von OBTH und Ethyl(diisopropyl)amin in DMF – gefolgt von der Abspaltung der *N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-Schutzgruppe mit Hilfe von Trifluoressigsäure und Bildung des Hydrochlorids mit Chlorwasserstoff in Diethylether – zu (S)-15a·HCl umgesetzt (Ausbeute 70%).

6. Siliciumhaltige Analoga eines selektiven N-Typ-Calciumkanal-Antagonisten



	El
(S)-14a•HCl, (S)-15a•HCl, (S)-44, (S)-45, (S)-46, (S)-47	C
(R)-2, (R)-14b•HCl, (R)-15b•HCl, (R)-50, (R)-51, (R)-52	Si



Schema 16

6.2 Darstellung der racemischen Verbindungen *rac-14b*·HCl und *rac-15b*·HCl

Die Synthese der Verbindungen (*R*)-**14b**·HCl und (*R*)-**15b**·HCl wurde zunächst für die racemischen Verbindungen *rac-14b*·HCl und *rac-15b*·HCl etabliert und anschließend auf die enantiomerenreinen Verbindungen übertragen.

6.2.1 Darstellung von *rac*-(1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid (*rac-14b*·HCl)

Die Darstellung von Verbindung *rac-14b*·HCl erfolgte in einer vierstufigen Synthese analog Schema 16 ausgehend von *rac*- β -(Trimethylsilyl)alanin (*rac-2*) in einer Gesamtausbeute von 19%. Verbindung *rac-2* wurde zunächst durch Reaktion mit Di-*t*-butyldicarbonat und Natriumhydroxid in Wasser/1,4-Dioxan zu *rac-N*-(*t*-Butoxycarbonyl)- β -(trimethylsilyl)alanin (*rac-50*) umgesetzt (Ausbeute 85%), welches durch Zugabe von Methyljodid in Gegenwart von Silber(I)oxid in DMF in *rac-N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-*N*-methyl- β -(trimethylsilyl)alaninmethylester (*rac-51*) überführt wurde (Ausbeute 82%). Die Verseifung von *rac-51* mit Hilfe einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung in Ethanol ergab in 79%iger Ausbeute *rac-N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-*N*-methyl- β -(trimethylsilyl)alanin (*rac-52*). Durch anschließende Kupplung mit **48** unter Zugabe von OBTH und Ethyl(diisopropyl)amin in DMF – gefolgt von der Abspaltung der *N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-Schutzgruppe mit Hilfe von Trifluoressigsäure und Bildung des Hydrochlorids mit Chlorwasserstoff in Diethylether – ergab *rac-14b*·HCl in 35%iger Ausbeute.

6.2.2 Darstellung von *rac*-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid (*rac-15b*·HCl)

Die Darstellung von *rac-15b*·HCl erfolgte in einer vierstufigen Synthese analog Schema 16 ausgehend von *rac-2* in einer Gesamtausbeute von 17%. Dazu wurde, wie bereits in Kap. 6.2.1 beschrieben, zunächst *rac-2* in die Verbindung *rac-52* überführt und diese anschließend durch Kupplung mit **49** unter Zugabe von OBTH und Ethyl(diisopropyl)amin in DMF – gefolgt von der Abspaltung der *N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-Schutzgruppe mit Hilfe von Trifluoressigsäure und Bildung des Hydrochlorids mit Chlorwasserstoff in Diethylether – zu *rac-15b*·HCl umgesetzt (Ausbeute 30%).

6.3 Darstellung der enantiomerenreinen Verbindungen (*R*)-**14b**·HCl und (*R*)-**15b**·HCl

6.3.1 Darstellung von (*R*)-(1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((*R*)-**14b**·HCl)

Die Darstellung von Verbindung (*R*)-**14b**·HCl erfolgte analog zur Synthese von *rac*-**14b**·HCl (siehe Kap 6.2.1) in vier Stufen gemäß Schema 16 ausgehend von (*R*)- β -(Trimethylsilyl)alanin ((*R*)-**2**) in einer Gesamtausbeute von 24% ((*R*)-**2** \rightarrow (*R*)-**50** (Ausbeute 95%) \rightarrow (*R*)-**51** (Ausbeute 88%) \rightarrow (*R*)-**52** (Ausbeute 94%) \rightarrow (*R*)-**14b**·HCl (Ausbeute 30%).

6.3.2 Darstellung von (*R*)-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((*R*)-**15b**·HCl)

Die Darstellung von Verbindung (*R*)-**15b**·HCl erfolgte analog zur Synthese von *rac*-**15b**·HCl (siehe Kap 6.2.2) in vier Stufen gemäß Schema 16 ausgehend von (*R*)- β -(Trimethylsilyl)alanin ((*R*)-**2**) in einer Gesamtausbeute von 34% ((*R*)-**52** \rightarrow (*R*)-**15b**·HCl (Ausbeute 43%).

6.4 Bestimmung der absoluten Konfiguration der Verbindung (*R*)-**15b**·HCl mittels Röntgenbeugung

Einkristalle der Verbindung (*R*)-**15b**·HCl wurden röntgenographisch untersucht (siehe Kapitel 7.5), um anhand der ermittelten Daten die absolute Konfiguration der Verbindung festlegen zu können. Für den „Flack-Parameter“ $x(u)$ der in der Abbildung 7 gezeigten Konfiguration wurde folgender Wert erhalten: $x = 0.05(8)$. Folgt man der Argumentation von Flack,³⁷ so ist die Konfigurationsbestimmung einer enantiomerenreinen Substanz mit Hilfe des Flackparameters x und seiner Standardabweichung (u) nur dann genügend vertrauenswürdig, wenn $|x| < 2u$ und gleichzeitig $u < 0.1$ erfüllt ist. Dies ist im Falle der Verbindung (*R*)-**15b**·HCl gegeben. Das bedeutet, dass die in Abbildung 7 gezeigte Konfiguration von (*R*)-**15b**·HCl als gesichert angesehen werden kann.

Für die Enantiomerenreinheit der Verbindung spricht die Verwendung des enantiomerenreinen Eduktes (*R*)-**2** und die Tatsache, dass alle weiteren Umsetzungen keinen Einfluss auf das Stereozentrum haben.

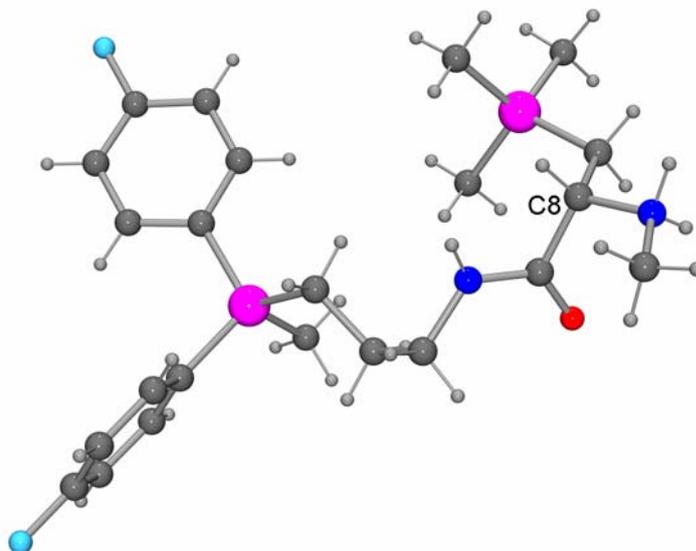


Abb. 7 Struktur des Kations im Kristall von *(R)*-**15b**·HCl.

7. Kristallstrukturanalysen *

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) auf einem Glasfaden montiert und in den Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer (Graphit-monochromatisierte Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)) bzw. einem Diffraktometer des Typs KAPPA APEX II der Firma Bruker-Nonius (**4a**·HCl) (Goebel-Spiegel, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst.^{42,43} Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert.⁴⁴ Für die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurde das Reitermodell verwendet. Alle Bindungslängen- und -winkel, die auf den folgenden Seiten nicht explizit diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und werden daher nicht weiter kommentiert.

Tabellen mit den kristallographischen Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen sowie die Tabellen mit den Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern der Nichtwasserstoff-Atome finden sich in Kapitel 11. Die Definition der in den Tabellen angegebenen Gütewerte lautet wie folgt:

$$S = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p) \}^{0.5} \quad \begin{array}{l} n = \text{Anzahl der Reflexe} \\ p = \text{Anzahl der Parameter} \\ F_o = \text{beobachteter Strukturfaktor} \\ F_c = \text{berechneter Strukturfaktor} \end{array}$$

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

$$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$wR2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)] \}^{0.5}$$

7.1 Kristallstrukturanalyse von Panamesinehydrochlorid (**4a**·HCl)

Durch Gasphasendiffusion von 15 ml Diethylether bei 20 °C in eine Lösung von 38.0 mg (82.1 μmol) **4a**·HCl in 4 ml Methanol über einen Zeitraum von drei Tagen konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Struktur des Kations im Kristall von **4a**·HCl ist in Abbildung 8 gezeigt.

* Die Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. C. Burschka, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg, durchgeführt.

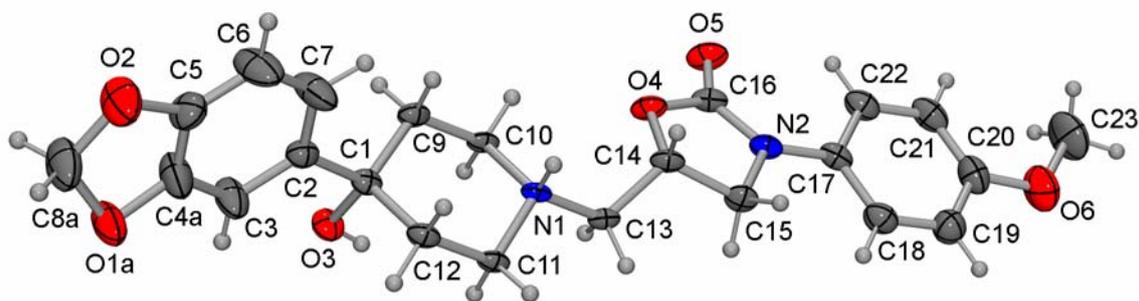


Abb. 8 Struktur des Kations im Kristall von **4a**·HCl mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.521(2), C1–C9 1.534(2), C1–C12 1.536(3), C1–O3 1.434(2), N1–C10 1.501(2), N1–C11 1.507(2), N1–C13 1.491(2), C9–C10 1.517(2), C11–C12 1.512(2), C2–C1–C9 112.77(15), C2–C1–C12 107.39(15), C2–C1–O3 107.12(14), C9–C1–C12 108.66(14), C9–C1–O3 110.59(15), C12–C1–O3 110.26(15), C10–N1–C11 111.23(12), C10–N1–C13 112.35(13), C11–N1–C13 109.91(13), C1–C9–C10 113.24(14), C1–C12–C11 113.49(14), N1–C10–C9 111.07(13), N1–C11–C12 110.59(14).

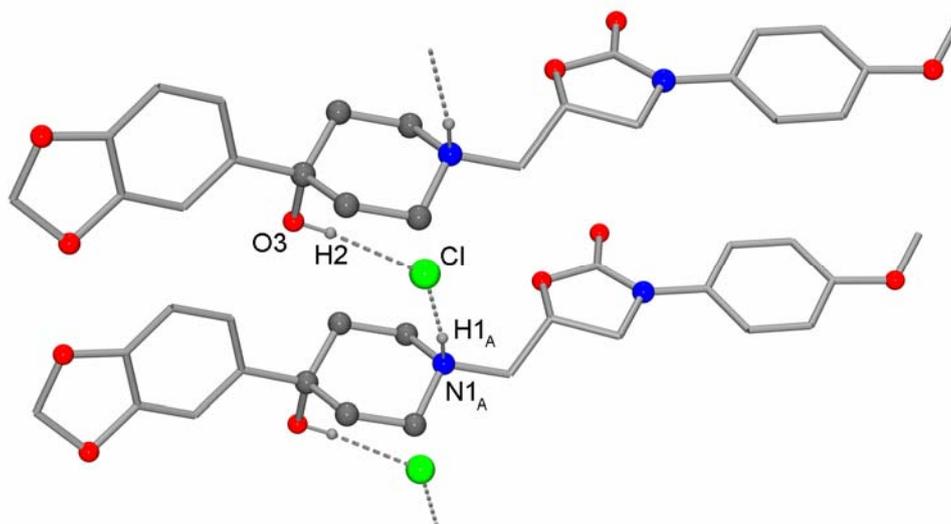


Abb. 9 Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **4a**·HCl. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die verbleibenden Kohlenstoffgerüste sind nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1_A–H1_A 0.93(2), H1_A···Cl 2.15(2), N1_A···Cl 3.0711(14), O3–H2 0.84, H2···Cl 2.52, O3···Cl 3.3459(13), N1_A–H1_A···Cl 171.6(18), O3–H2···Cl 168.⁴⁵

Der Piperidin-Ring liegt in einer Sesselkonformation vor, wobei beide Organyl-Reste die äquatoriale Position einnehmen. Die Anionen im Kristall von **4a**·HCl sind über N1–H1···Cl- sowie O3–H2···Cl-Wasserstoffbrücken mit den Kationen verknüpft, wodurch sich unendliche Ketten entlang des Basisvektors [1 0 0] bilden (Abbildung 9).

7.2 Kristallstrukturanalyse von Tetrakis(hydroxymethyl)silan (7)

Aus einer Lösung von 100 mg (657 μmol) **7** in 60 ml Acetonitril konnten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von drei Tagen für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur von **7** im Kristall ist in Abbildung 10 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/a$, wobei die asymmetrische Einheit nur ein „Viertel“ des $\text{Si}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ -Moleküls enthält. Die Struktur von **7** ist nicht isostrukturell zum Kohlenstoff-Analogon $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, welches in der Raumgruppe $I\bar{4}$ kristallisiert.⁴⁶

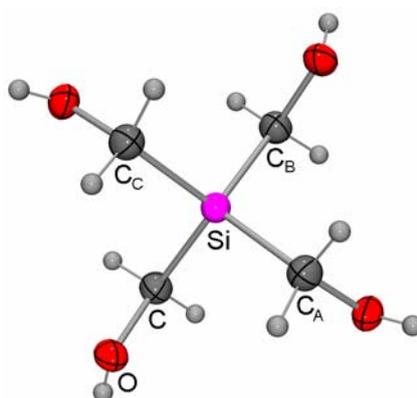


Abb. 10 Molekülstruktur von **7** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C 1.8826(10), C–O 1.4433(13), C–Si–C_A 109.93(7), C–Si–C_B 109.24(3), C–Si–C_C 109.24(3), C_A–Si–C_B 109.24(3), C_A–Si–C_C 109.24(3), C_B–Si–C_C 109.93(7), Si–C–O 107.67(7). Das Silicium-Atom befindet sich an einer speziellen Position (1, 0.25, 0.125).

Wie in Abbildung 11 gezeigt ist, agieren alle vier OH-Gruppen als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem dreidimensionalen Wasserstoffbrückenbindungssystem aus starken H-Brücken führt. Dabei ist jedes Molekül über acht Brücken mit vier Nachbarmolekülen verknüpft. Man erkennt eine vierzählige Schraubenachse, wobei die Wasserstoffbrücken regelmäßige, unendliche Helices bilden, welche abwechselnd links- und rechtsgängig sind. Im Gegensatz dazu bildet das Wasserstoffbrückenbindungssystem des Kohlenstoff-Analogons, bei dem jedes Molekül über vier Wasserstoffbrücken mit vier Nachbarmolekülen in der Grundfläche verknüpft ist, Vierecke um die $\bar{4}$ -Achsen in den $[0\ 0\ 1]$ Flächen.⁴⁶

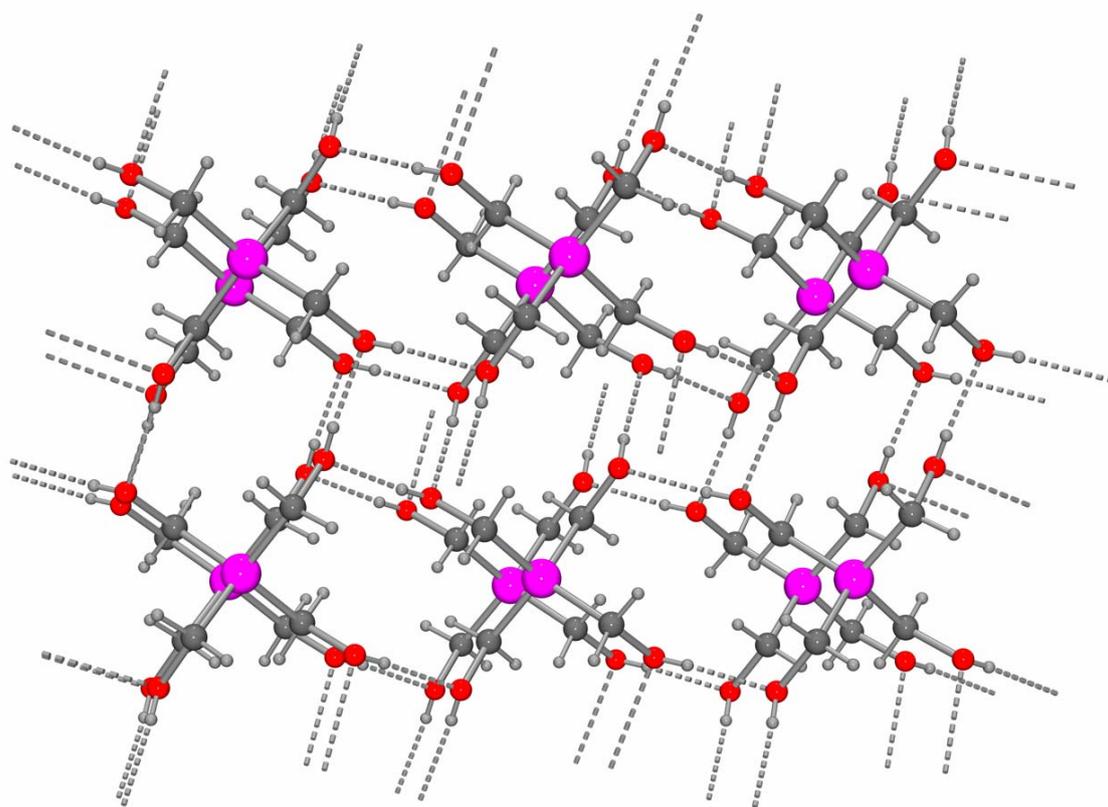


Abb. 11 Dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **7**. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O–H 0.731(16), H···O 1.953(16), O···O 2.6826(11), O–H···O 176.5(18).⁴⁵

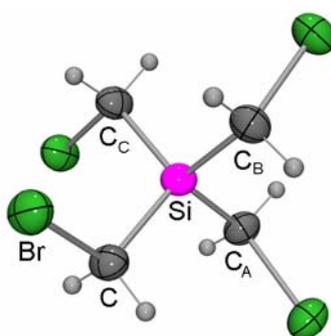


Abb. 12 Molekülstruktur von **8** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C 1.875(4), C–Br 1.969(4), C–Si–C_A 109.05(12), C–Si–C_B 109.05(12), C–Si–C_C 110.3(2), C_A–Si–C_B 110.3(2), C_A–Si–C_C 109.05(12), C_B–Si–C_C 109.05(12), Si–C–Br 110.38(18). Das Silicium-Atom befindet sich an einer speziellen Position (0.5, 0.5, 0.5).

7.3 Kristallstrukturanalyse von Tetrakis(brommethyl)silan (8)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ und ist damit isostrukturell zu Tetrakis(chlormethyl)silan,⁴⁷ jedoch nicht zum Kohlenstoff-Analogen $C(CH_2Br)_4$, welches in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert.⁴⁸ Die Molekülstruktur von **8** im Kristall ist in Abbildung 12 gezeigt. Die asymmetrische Einheit enthält nur ein „Viertel“ des Moleküls.

7.4 Kristallstrukturanalyse von Tetrakis(iodmethyl)silan (9)

Aus einer siedenden Lösung von 643 mg (1.09 mmol) **9** in 20 ml *n*-Heptan konnten durch langsames Abkühlen auf 20 °C für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Von der analogen Kohlenstoff-Verbindung $C(CH_2I)_4$ wurden bislang noch keine verlässlichen Strukturdaten veröffentlicht.^{49,50} Die Molekülstruktur von **9** im Kristall ist in Abbildung 13 gezeigt. Die Kristalle enthalten 2 Moleküle (Molekül I und II) in der asymmetrischen Einheit.

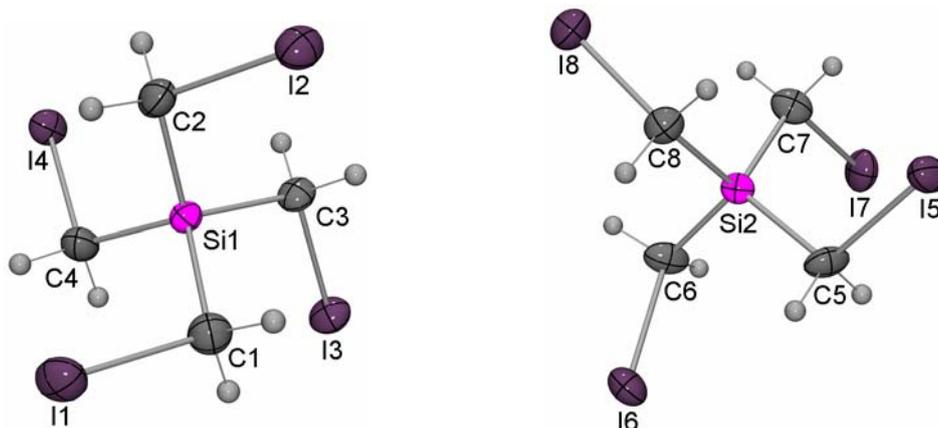


Abb. 13 Struktur von Molekül I (links) und Molekül II (rechts) im Kristall von **9** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Molekül I: Si1–C1 1.869(9), Si1–C2 1.863(9), Si1–C3 1.869(9), Si1–C4 1.861(9), C1–Si1–C2 109.3(4), C1–Si1–C3 109.5(4), C1–Si1–C4 108.4(4), C2–Si1–C3 109.4(4), C2–Si1–C4 109.8(4), C3–Si1–C4 110.4(4). — Molekül II: Si2–C5 1.865(9), Si2–C6 1.869(9), Si2–C7 1.863(9), Si2–C8 1.870(9), C5–Si2–C6 110.1(4), C5–Si2–C7 111.3(4), C5–Si2–C8 108.2(4), C6–Si2–C7 107.4(4), C6–Si2–C8 110.7(4), C7–Si2–C8 109.2(4).

7.5 Kristallstrukturanalyse von (*R*)-1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl(methyl)ammoniumchlorid ((*R*)-15b·HCl)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Struktur des Kations im Kristall von (*R*)-15b·HCl ist in Abbildung 14 gezeigt.

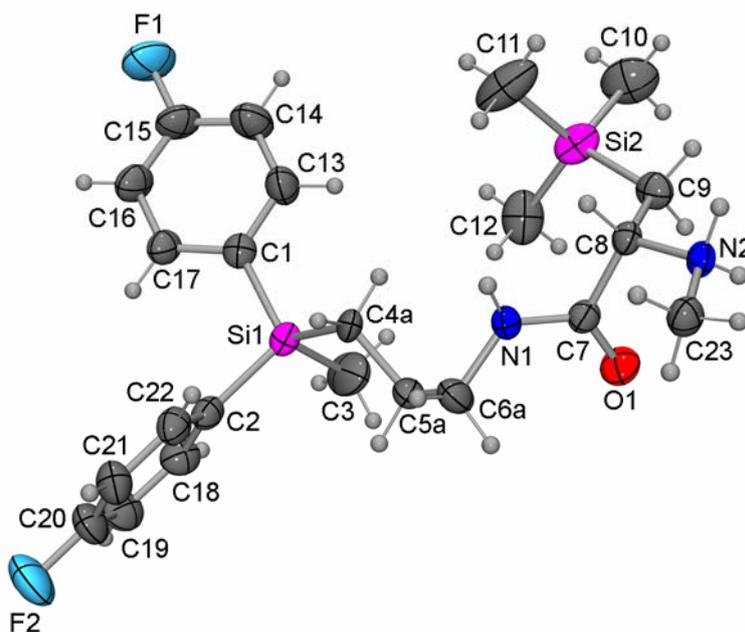


Abb. 14 Struktur des Kations im Kristall von (*R*)-15b·HCl mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.879(3), Si1–C2 1.875(3), Si1–C3 1.872(3), Si1–C4a 1.801(8), Si2–C9 1.878(3), Si2–C10 1.872(4), Si2–C11 1.868(4), Si2–C12 1.865(4), C1–Si1–C2 109.67(11), C1–Si1–C3 107.74(16), C1–Si1–C4a 113.8(3), C2–Si1–C3 109.35(15), C2–Si1–C4a 112.2(3), C3–Si1–C4a 103.8(3), C9–Si2–C10 106.24(17), C9–Si2–C11 108.63(16), C9–Si2–C12 111.10(15), C10–Si2–C11 111.0(2), C10–Si2–C12 109.63(18), C11–Si2–C12 110.1(2). Die Propylen-Gruppe ist fehlgeordnet (siehe Kap. 11).

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 15 gezeigt. Die Kationen sind hierbei über Wasserstoffbrücken mit den Chlorid-Anionen verknüpft. Jedes Anion geht dabei mit drei Kationen jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung ein, wobei die drei NH-Funktionen der Amid-Gruppe und der Ammonium-Gruppe als Protonen-Donatoren agieren. Dadurch kommt es zur Bildung von unendlichen Ketten entlang des Basisvektors [1 0 0].

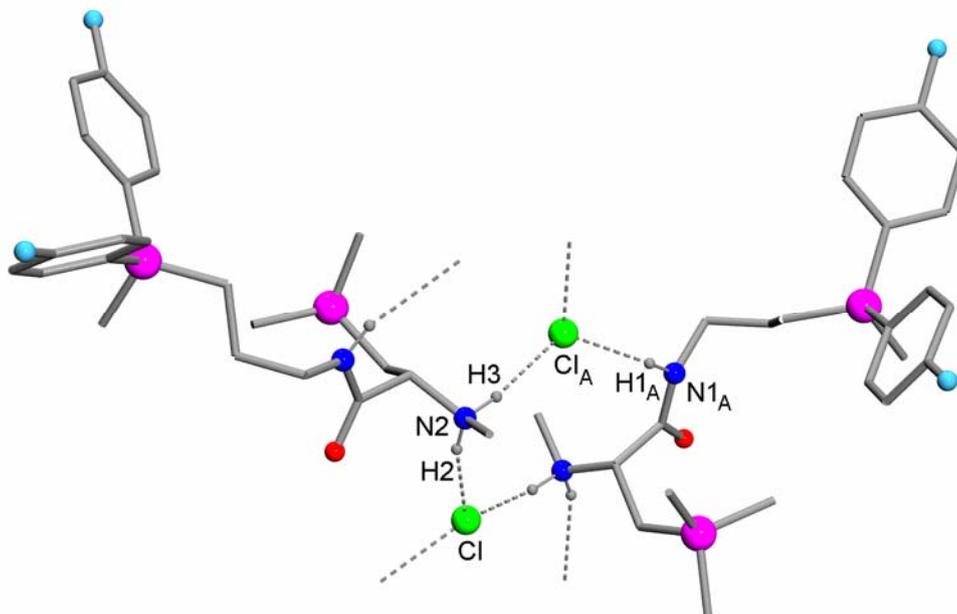


Abb. 15 Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von (*R*)-**15b**·HCl. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die verbleibenden Kohlenstoffgerüste sind nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1_A–H1_A 0.91(3), H1_A···Cl_A 2.36(3), N1_A···Cl_A 3.249(2), N2–H2 0.83(4), H2···Cl 2.34(4), N2···Cl 3.132(2), N2–H3 0.94(3), H3···Cl_A 2.16(3), N2···Cl_A 3.092(2), N1_A–H1_A···Cl_A 163(2), N2–H2···Cl 159(2), N2–H3···Cl_A 169(3).⁴⁵

7.6 Kristallstrukturanalyse von Dimethoxybis(3,4-methylenedioxyphenyl)silan (**25**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c*. Die Molekülstruktur von **25** im Kristall ist in Abbildung 16 gezeigt. Die asymmetrische Einheit enthält nur die „Hälfte“ des Moleküls.

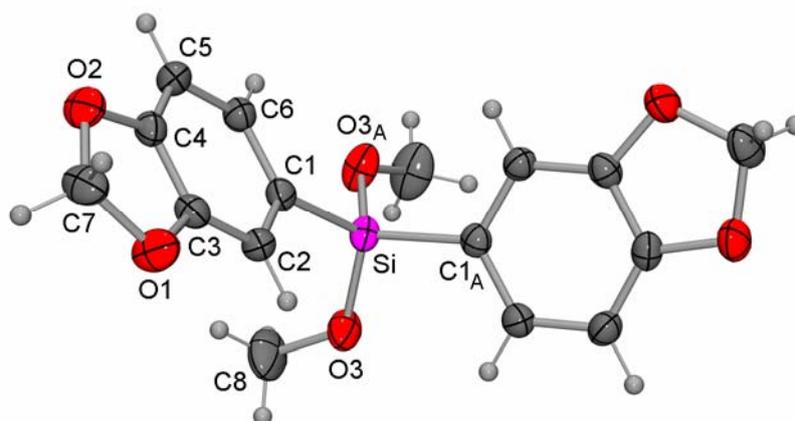


Abb. 16 Molekülstruktur von **25** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8593(13), Si–O3 1.6279(12), C1–Si–C1_A 112.73(8), C1–Si–O3 103.89(6), C1–Si–O3_A 111.51(6), C1_A–Si–O3 111.51(6), C1_A–Si–O3_A 103.89(6), O3–Si–O3_A 113.59(10).

7.7 Kristallstrukturanalyse von Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)divinylsilan (**26**)

Aus einer Lösung von 983 mg (3.03 mmol) **26** in 5 ml Aceton konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, indem man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampfen ließ. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **26** im Kristall ist in Abbildung 17 gezeigt.

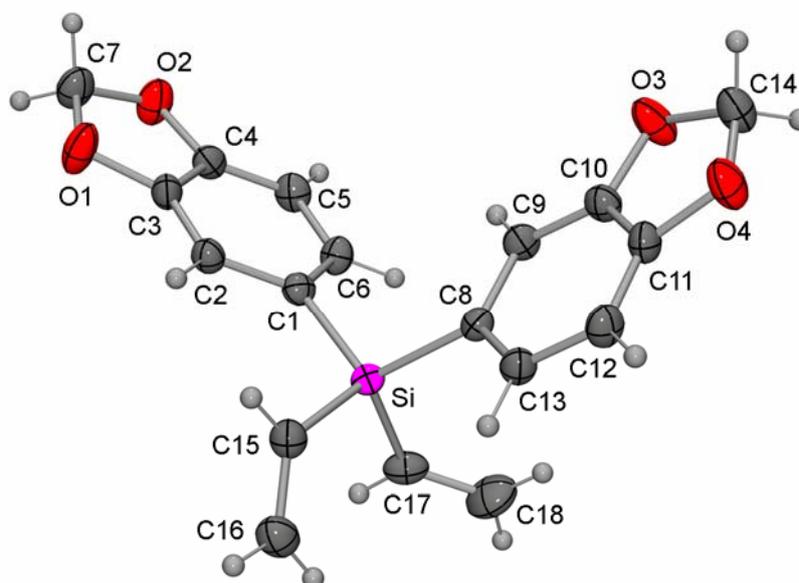


Abb. 17 Molekülstruktur von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8775(14), Si–C8 1.8801(13), Si–C15 1.8594(15), Si–C17 1.8590(14), C1–Si–C8 110.98(6), C1–Si–C15 110.30(6), C1–Si–C17 107.34(6), C8–Si–C15 108.27(6), C8–Si–C17 110.46(6), C15–Si–C17 109.50(7).

7.8 Kristallstrukturanalyse von Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (**28**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **28** im Kristall ist in Abbildung 18 gezeigt.

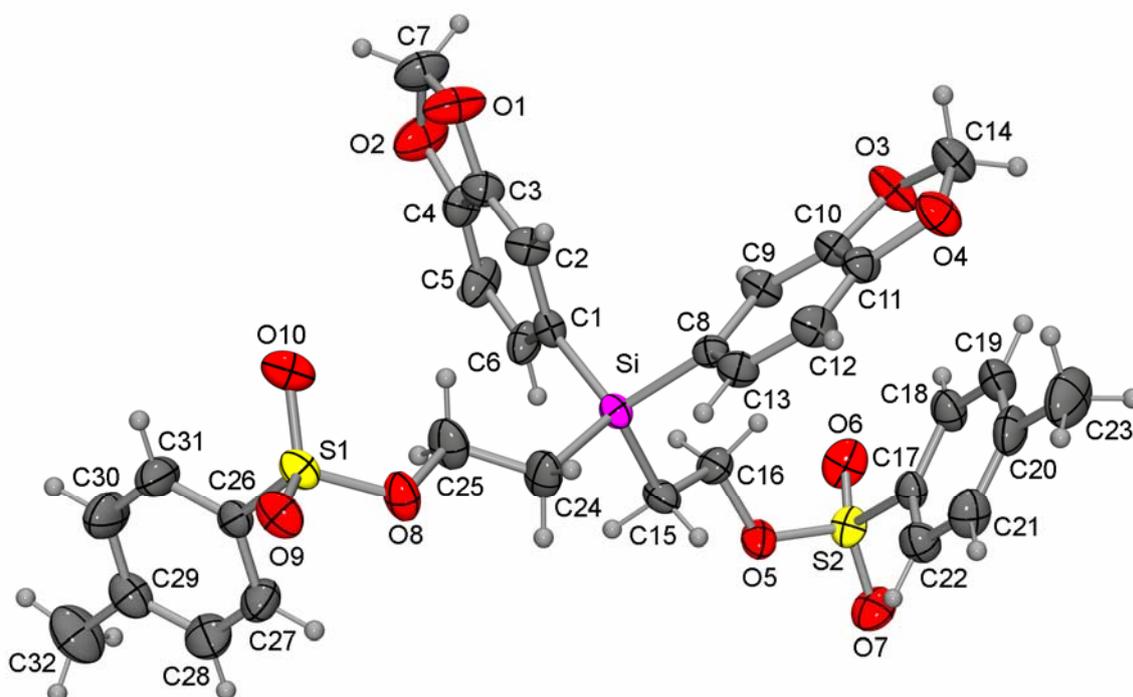


Abb. 18 Molekülstruktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.870(2), Si–C8 1.870(2), Si–C15 1.886(2), Si–C24 1.898(2), C1–Si–C8 107.97(10), C1–Si–C15 111.71(11), C1–Si–C24 111.22(10), C8–Si–C15 109.49(10), C8–Si–C24 110.90(11), C15–Si–C24 105.56(11).

7.9 Kristallstrukturanalyse von 4,4-Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (**30**)

Durch Gasphasendiffusion von 215 ml Diethylether bei 20 °C in eine Lösung von 1.84 g (4.87 mmol) **30** in 93 ml Methanol über einen Zeitraum von sechs Tagen konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca*. Die Struktur des Kations im Kristall von **30** ist in Abbildung 19 gezeigt.

Der Silapiperidinium-Ring liegt in einer Sesselkonformation vor. Hierbei unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel kaum von verwandten Silapiperidin-Verbindungen.⁵¹

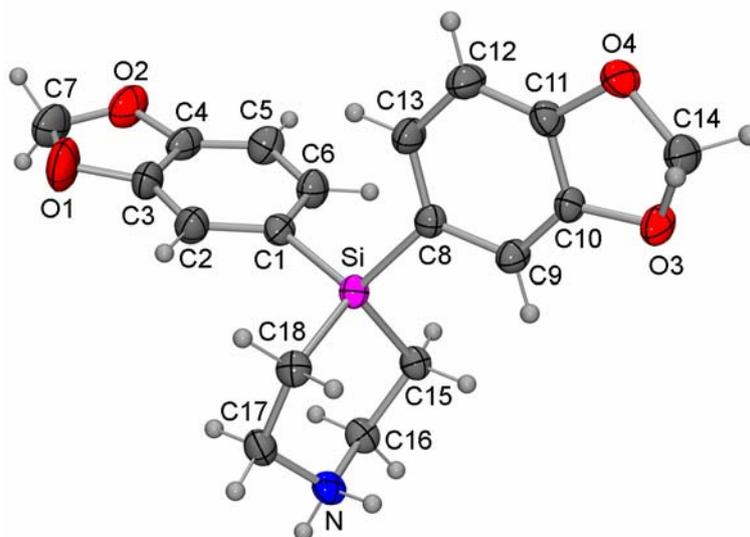


Abb. 19 Struktur des Kations im Kristall von **30** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8737(19), Si–C8 1.8715(19), Si–C15 1.8783(19), Si–C18 1.883(2), N–C16 1.499(3), N–C17 1.496(3), C15–C16 1.526(3), C17–C18 1.532(3), C1–Si–C8 112.34(8), C1–Si–C15 109.06(8), C1–Si–C18 111.30(9), C8–Si–C15 109.97(8), C8–Si–C18 110.32(8), C15–Si–C18 103.47(9), C16–N–C17 115.59(15), Si–C15–C16 110.97(13), Si–C18–C17 113.10(13), N–C16–C15 112.21(15), N–C17–C18 112.70(16).

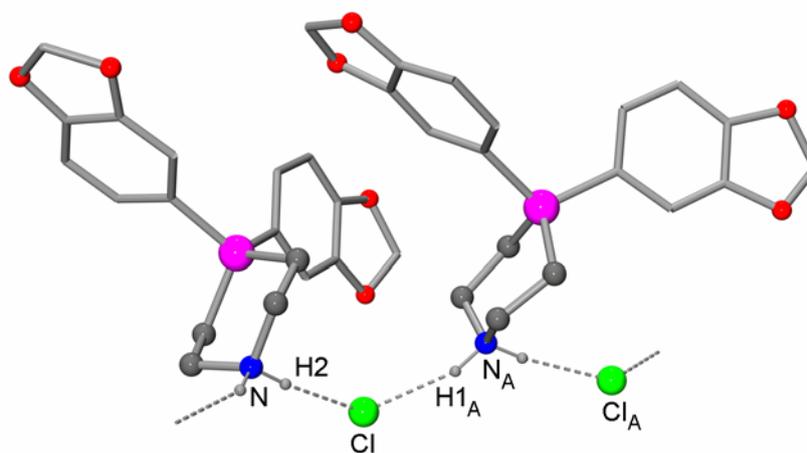


Abb. 20 Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **30**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N_A–H1_A 0.90(2), H1_A···Cl 2.24(2), N_A···Cl 3.0945(17), N–H2 0.92(2), H2···Cl 2.22(2), N···Cl 3.1398(17), N_A–H1_A···Cl 157.5(19), N–H2···Cl 172.2(18).⁴⁵

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 20 dargestellt. Es ist gekennzeichnet von verbrückenden Chlorid-Anionen, die mit den NH-Funktionen jeweils zweier Kationen

Wasserstoffbrücken ausbilden, wodurch unendliche Ketten entlang des Basisvektors [0 1 0] entstehen.

7.10 Kristallstrukturanalyse von (*S*)-3-(4-Methoxyphenyl)-5-(4,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin-1-yl)methyl-1,3-oxazolidin-2-on ((*S*)-**31**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *C*2. Die Molekülstruktur von (*S*)-**31** im Kristall ist in Abbildung 21 gezeigt.

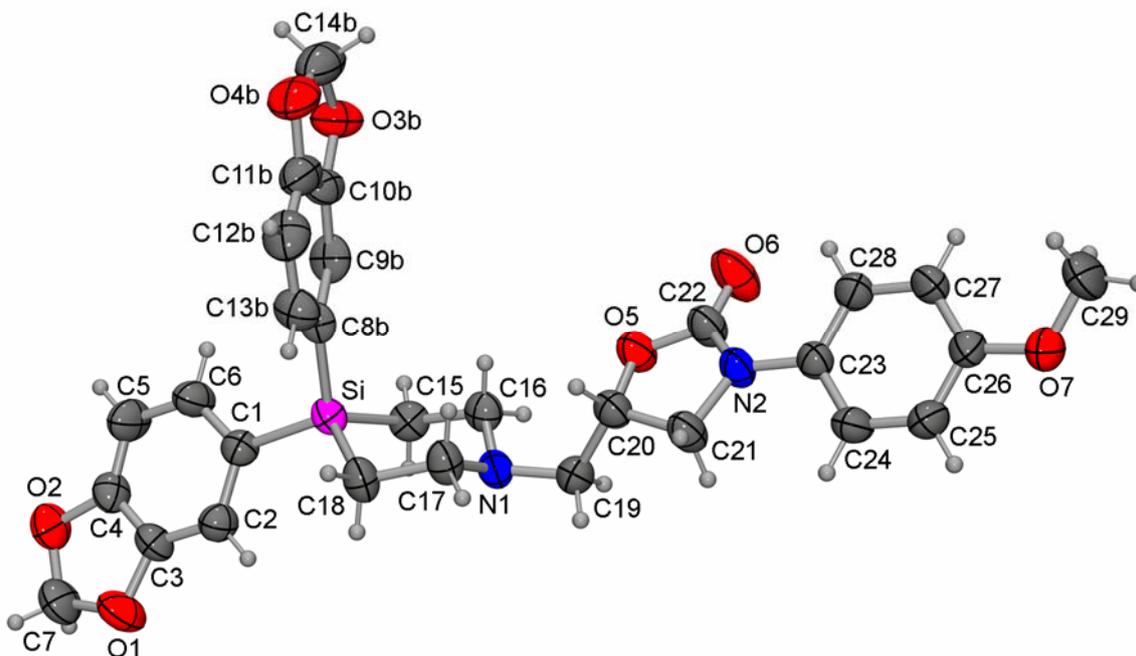


Abb. 21 Molekülstruktur von (*S*)-**31** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8707(19), Si–C8b 1.872(13), Si–C15 1.8697(19), Si–C18 1.859(2), N1–C16 1.463(3), N1–C17 1.474(3), N1–C19 1.458(2), C15–C16 1.532(3), C17–C18 1.534(3), C1–Si–C8b 111.5(7), C1–Si–C15 112.19(9), C1–Si–C18 112.48(10), C8b–Si–C15 114.0(6), C8b–Si–C18 104.2(5), C15–Si–C18 101.86(9), C16–N1–C17 114.07(15), C16–N1–C19 112.58(16), C17–N1–C19 110.75(15), Si–C15–C16 109.83(13), Si–C18–C17 110.43(16), N1–C16–C15 112.17(17), N1–C17–C18 112.44(16). Einer der beiden 3,4-Methylenedioxyphenyl-Substituenten ist fehlgeordnet (siehe Kap. 11).

Der Silapiperidin-Ring liegt in einer Sesselkonformation vor, wobei der Substituent am Silapiperidin-Stickstoff die äquatoriale Position einnimmt. Hierbei unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel kaum von verwandten Silapiperidin-Verbindungen.⁵¹

7.11 Kristallstrukturanalyse von *rac*-*N*-(*t*-Butoxycarbonyl)- β -(trimethylsilyl)alanin (*rac*-50)

Aus einer Lösung von 130 mg (497 μ mol) *rac*-50 in 3 ml Aceton konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, indem man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampfen ließ. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur von *rac*-50 im Kristall ist in Abbildung 22 gezeigt.

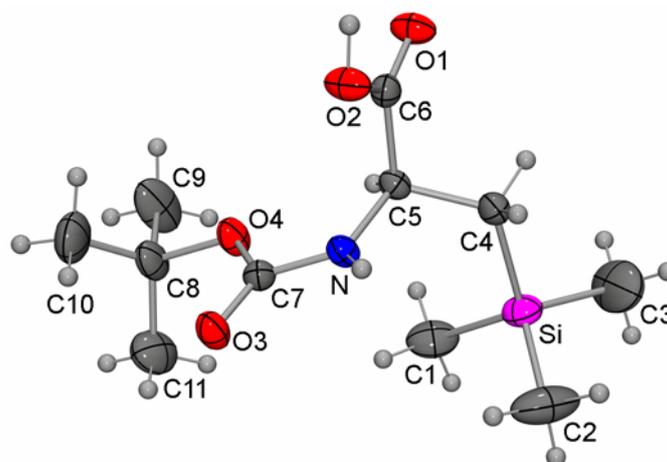


Abb. 22 Molekülstruktur von *rac*-50 im Kristall (nur ein Enantiomer ist dargestellt) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.871(2), Si–C2 1.858(2), Si–C3 1.860(2), Si–C4 1.8937(15), C1–Si–C2 108.74(10), C1–Si–C3 109.51(12), C1–Si–C4 110.42(8), C2–Si–C3 110.44(13), C2–Si–C4 110.40(8), C3–Si–C4 107.33(10).

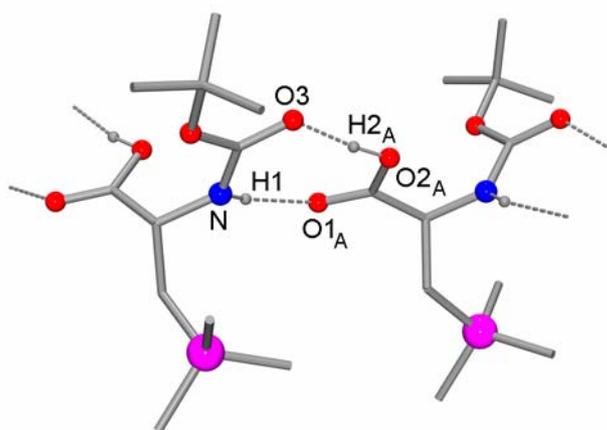


Abb. 23 Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von *rac*-50. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die verbleibenden Kohlenstoffgerüste sind nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N–H1 0.857(18), H1 \cdots O1_A 2.065(18), N \cdots O1_A 2.9085(17), O2_A–H2_A 0.88(2), H2_A \cdots O3 1.747(19), O2_A \cdots O3 2.6060(17), N–H1 \cdots O1_A 167.9(16), O2_A–H2_A \cdots O3 165.8(19).⁴⁵

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von *rac*-**50** ist in Abbildung 23 gezeigt. Hierbei agieren die COOH-Funktion und die NH-Funktion als Protonen-Donatoren und das Carbamatsauerstoff-Atom sowie das Carboxysauerstoff-Atom als Protonen-Akzeptoren. Jedes Molekül ist mit zwei Nachbarmolekülen der entgegengesetzten Konfiguration über je eine Donor- und eine Akzeptor-Funktion verknüpft, wodurch unendliche Ketten entlang des Basisvektors [0 1 0] entstehen.

7.12 Kristallstrukturanalyse von *rac*-*N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-*N*-methyl- β -(trimethylsilyl)-alanin (*rac*-**52**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von *rac*-**52** im Kristall ist in Abbildung 24 gezeigt.

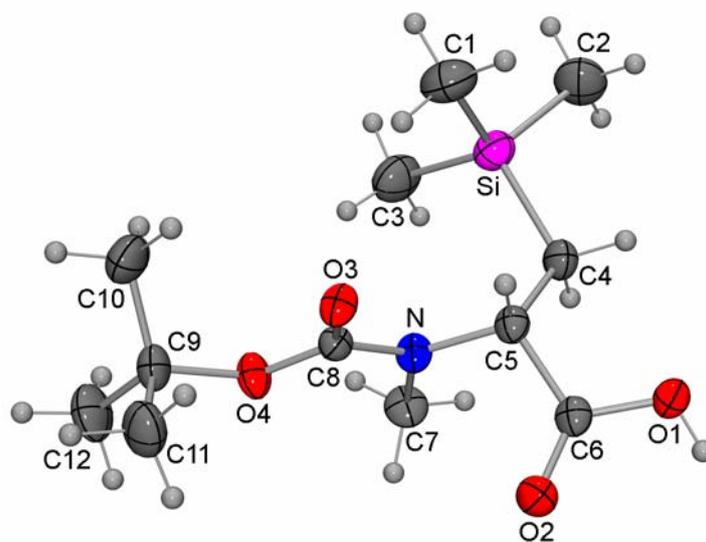


Abb. 24 Molekülstruktur von *rac*-**52** im Kristall (nur ein Enantiomer ist dargestellt) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.868(2), Si–C2 1.870(2), Si–C3 1.868(2), Si–C4 1.8877(17), C1–Si–C2 110.77(11), C1–Si–C3 110.03(11), C1–Si–C4 109.46(8), C2–Si–C3 108.13(11), C2–Si–C4 105.85(9), C3–Si–C4 112.53(9).

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von *rac*-**52** ist in Abbildung 25 gezeigt. Hierbei agiert die COOH-Funktion als Protonen-Donor und das Carbamatsauerstoff-Atom als Protonen-Akzeptor. Jedes Molekül ist mit zwei Nachbarmolekülen über eine Donor- und eine

Akzeptor-Funktion verknüpft, wobei separate Zickzack-Ketten mit jeweils (*R*)- oder (*S*)-Konfiguration entlang des Basisvektors [0 1 0] entstehen.

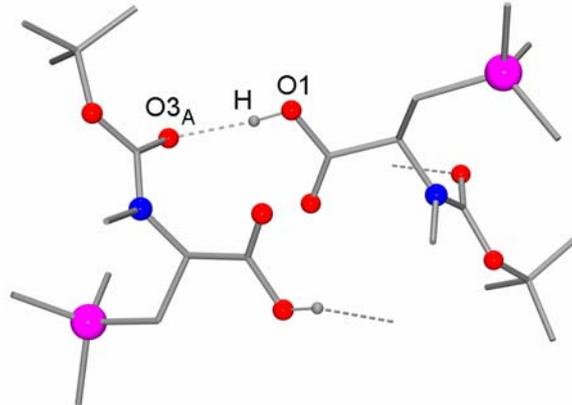


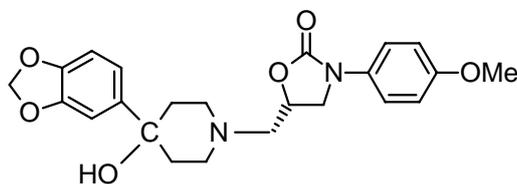
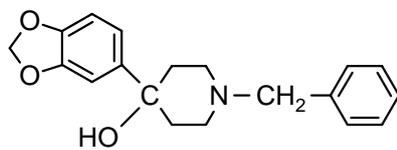
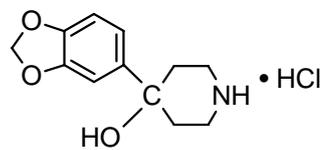
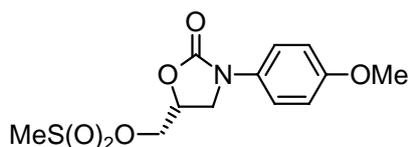
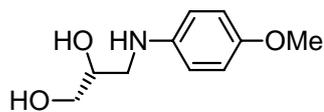
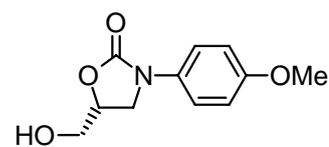
Abb. 25 Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von *rac*-**52**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die verbleibenden Kohlenstoffgerüste sind nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H 0.84(2), H···O3_A 1.85(2), O1···O3_A 2.6818(17), O1–H···O3_A 169(2).⁴⁵

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese siliciumhaltiger Analoga (C/Si-Austausch) der Wirkstoffe Panamesine, Niceritrol und Hepronicate sowie die Darstellung dieser Wirkstoffe selbst. Darüber hinaus wurden siliciumhaltige Derivate eines selektiven N-Typ-Calciumkanal-Antagonisten sowie siliciumhaltige Synthesebausteine vom allgemeinen Formeltyp $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_4$ dargestellt ($\text{X} = \text{SAc}, \text{SH}, \text{OAc}, \text{OH}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3$). Die Charakterisierung der Zielverbindungen sowie aller auftretenden Zwischenstufen erfolgte durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si) und elementaranalytische Untersuchungen.

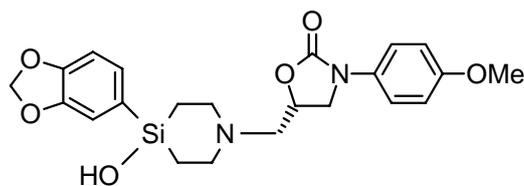
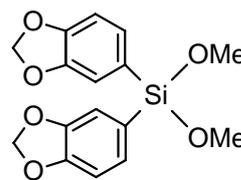
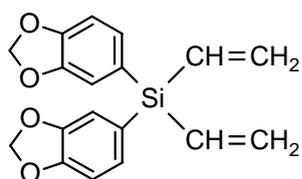
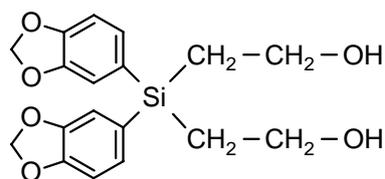
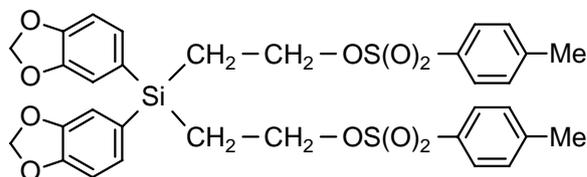
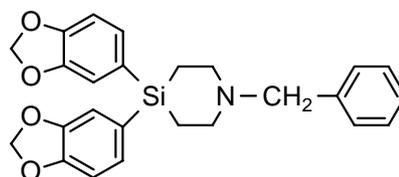
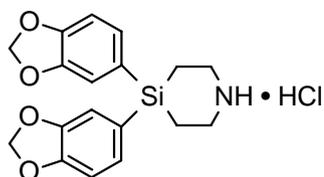
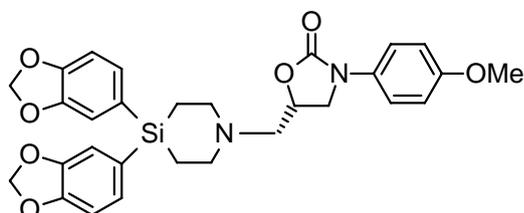
8.1 Sila-panamesine

Im Zusammenhang mit der Synthese von Panamesinehydrochlorid (**4a**·HCl) wurden die Verbindungen **4a**, **17**, **18**, (*R*)-**19**, (*R*)-**21** und (*R*)-**23** synthetisiert. Verbindung (*R*)-**21** wurde nach zwei verschiedenen präparativen Methoden dargestellt.

**4a****17****18***(R)*-**19***(R)*-**21***(R)*-**23**

Die Verbindung **4a**·HCl wurde außerdem durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, wodurch die absolute Konfiguration bestätigt werden konnte.

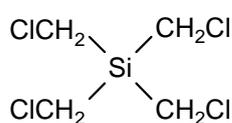
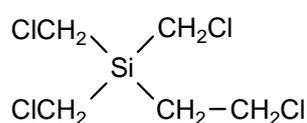
Im Zuge der Synthese von Sila-panamesinehydrochlorid (**4b**·HCl) wurden die Verbindungen **25–30** und (*S*)-**31** erstmalig synthetisiert. Hierbei konnten die Verbindungen **25**, **26**, **28**, **30** und (*S*)-**31** zusätzlich durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert werden.

**4b****25****26****27****28****29****30****(S)-31**

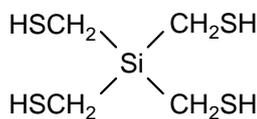
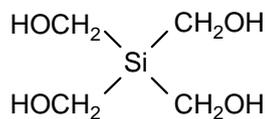
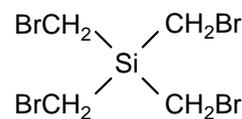
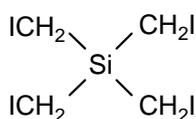
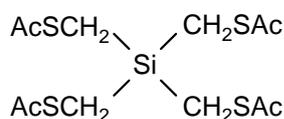
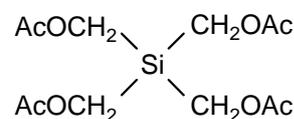
Als Nebenprodukt der Synthese von Sila-panamesinehydrochlorid wurde außerdem das Disiloxan (*S,S*)-**32** erstmalig dargestellt.

8.2 Siliciumhaltige Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan

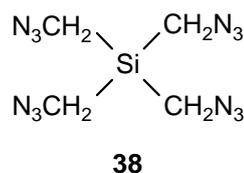
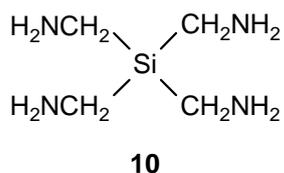
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde außerdem die Darstellung von Tetrakis(chlormethyl)silan (**5**) optimiert, wobei als Nebenprodukt dieser Synthese auch die Verbindung **34** isoliert werden konnte. Deren Bildung aus Tetrakis(chlormethyl)silan und dem Reagenzgemisch Bromchlormethan/*n*-Butyllithium (unter den für die Bildung von **5** verwendeten Reaktionsbedingungen) konnte in einem separaten Experiment anhand von GC/EI-MS-Daten gezeigt werden.

**5****34**

Ausgehend von Verbindung **5** wurden die Verbindungen **6–9**, **35** und **36** erstmalig dargestellt. Hierbei konnten die Verbindungen **7–9** zusätzlich durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert werden.

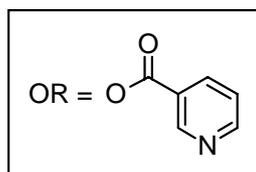
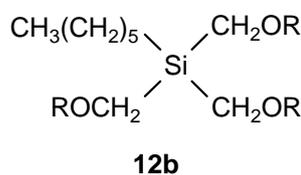
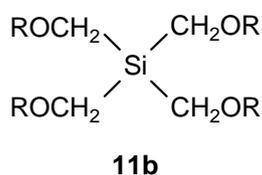
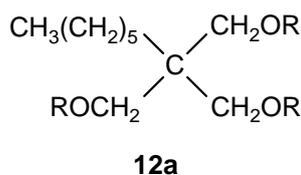
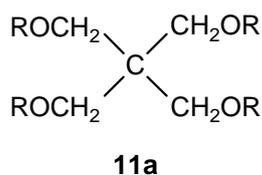
**6****7****8****9****35****36**

Alle Versuche, die Verbindung **10** darzustellen, schlugen fehl. Dabei konnte allerdings die hochexplosive Verbindung **38** als Zwischenstufe erstmalig isoliert werden.

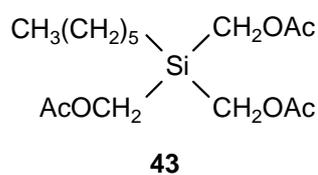
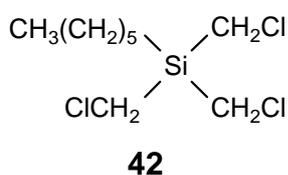


8.3 Sila-niceritrol und Sila-hepronicate

Im Zusammenhang mit der Synthese von siliciumhaltigen Nicotinsäureestern wurden die bekannten Wirkstoffe Niceritrol (**11a**) und Hepronicate (**12a**) sowie erstmalig die Verbindungen Sila-niceritrol (**11b**) und Sila-hepronicate (**12b**) synthetisiert, wobei **11b** und **12b** jeweils nach zwei verschiedenen präparativen Methoden dargestellt wurden.

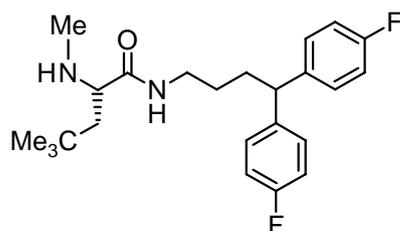


Im Zuge dieser Synthesen wurden auch die Verbindungen **42** und **43** erstmalig dargestellt.

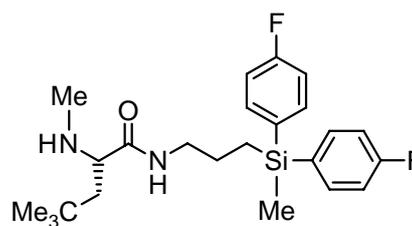


8.4 Siliciumhaltige Analoga eines selektiven N-Typ-Calciumkanal-Antagonisten

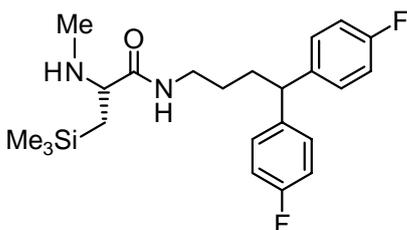
Abgeleitet von einem selektiven N-Typ-Calciumkanal-Antagonisten wurden die Verbindungen (*S*)-**14a**·HCl und (*S*)-**15a**·HCl sowie deren Sila-Analoga (*R*)-**14b**·HCl und (*R*)-**15b**·HCl und die entsprechenden Racemate *rac*-**14b**·HCl und *rac*-**15b**·HCl erstmalig synthetisiert.



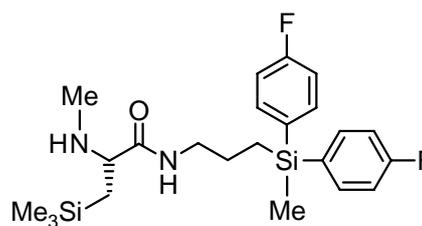
(*S*)-**14a**



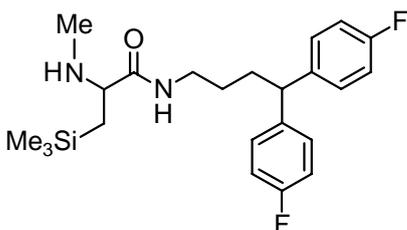
(*S*)-**15a**



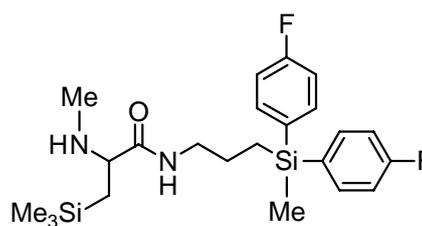
(*R*)-**14b**



(*R*)-**15b**

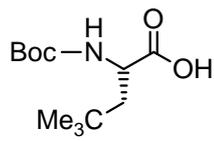


rac-**14b**

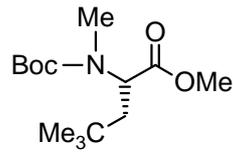


rac-**15b**

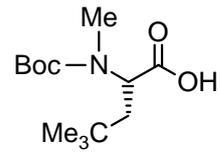
Im Zuge dieser Synthesen wurden auch die Verbindungen (*S*)-**45**, (*S*)-**46**, (*S*)-**47**, (*R*)-**50**, (*R*)-**51**, (*R*)-**52**, *rac*-**50**, *rac*-**51** und *rac*-**52** erstmalig synthetisiert. Die Verbindungen (*R*)-**15b**·HCl, *rac*-**50** und *rac*-**52** wurden zusätzlich durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert, wodurch im Falle von (*R*)-**15b**·HCl die absolute Konfiguration bestätigt werden konnte.



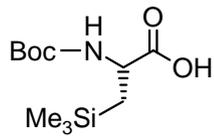
(S)-45



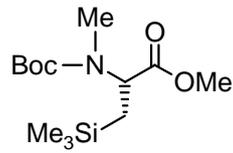
(S)-46



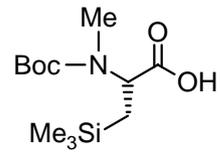
(S)-47



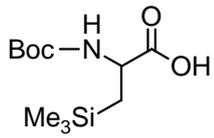
(R)-50



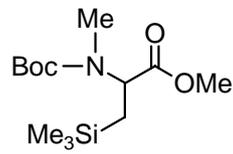
(R)-51



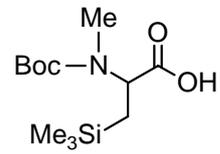
(R)-52



rac-50



rac-51



rac-52

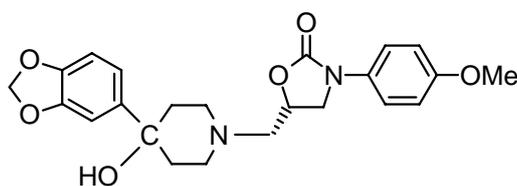
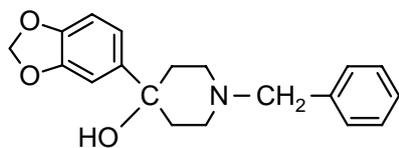
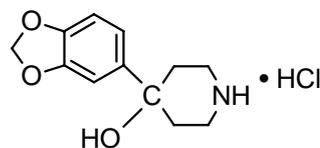
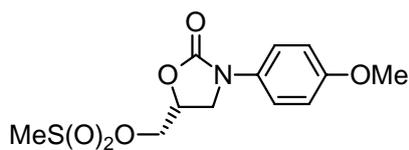
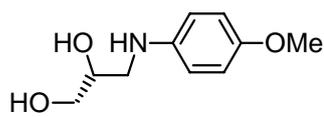
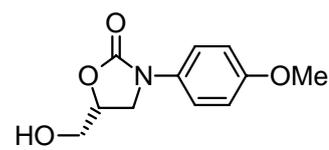
Boc = C(O)OtBu

9. Summary

This work describes the syntheses of panamesine, niceritrol, hepronicate and their sila-analogues (C/Si exchange). Silicon-containing derivatives of a selective N-type calcium channel antagonist and tetrafunctional silanes of the formula type $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_4$ ($\text{X} = \text{SAc}, \text{SH}, \text{OAc}, \text{OH}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3$) were synthesized as well. All these compounds and all the intermediates were characterized by NMR studies (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si) and elemental analyses.

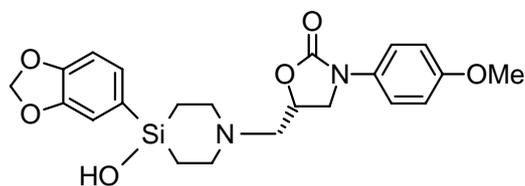
9.1 Sila-panamesine

In context with the synthesis of panamesine hydrochloride (**4a**·HCl), compounds **4a**, **17**, **18**, (*R*)-**19**, (*R*)-**21**, and (*R*)-**23** were synthesized. Compound (*R*)-**21** was prepared by two different methods, and panamesine hydrochloride was additionally studied by single-crystal X-ray diffraction, which confirmed the absolute configuration.

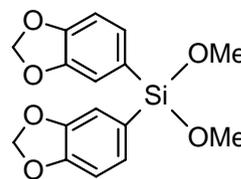
**4a****17****18****(R)-19****(R)-21****(R)-23**

9. Summary

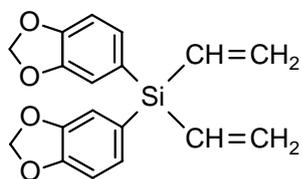
In the course of the synthesis of sila-panamesine hydrochloride (**4b**·HCl), the silanes **25–30** and (*S*)-**31** were synthesized for the first time. Compounds **25**, **26**, **28**, **30**, and (*S*)-**31** were additionally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



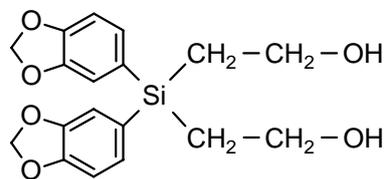
4b



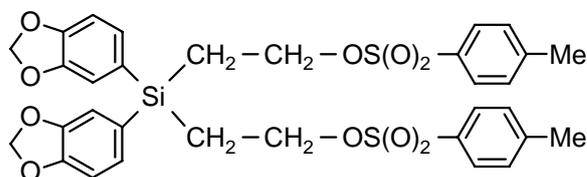
25



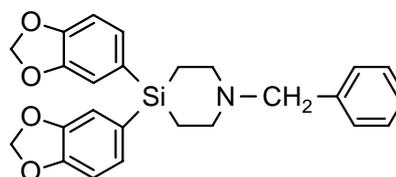
26



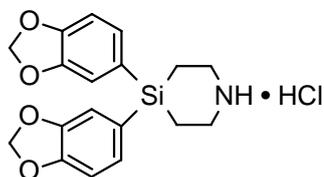
27



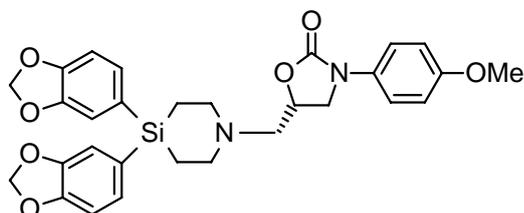
28



29

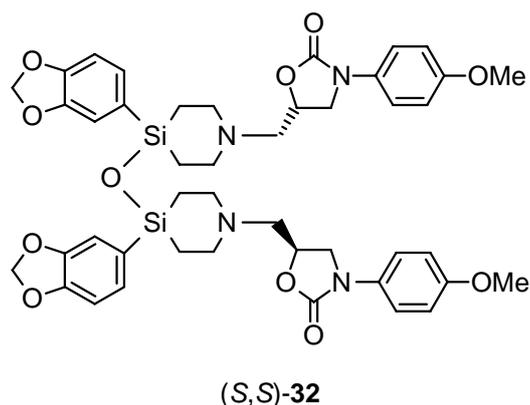


30

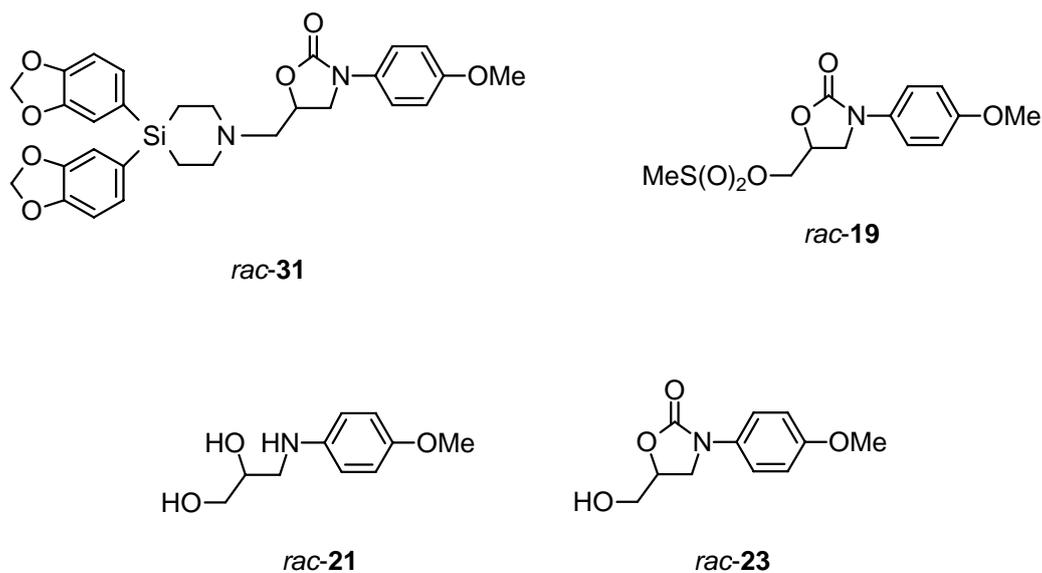


(*S*)-**31**

As a by-product of the synthesis of sila-panamesine hydrochloride, the disiloxane (*S,S*)-**32** was prepared for the first time.



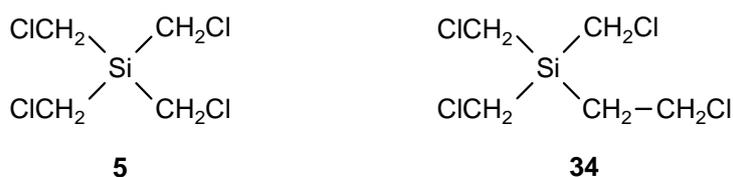
The enantiomeric purity of the optically active compound (*S*)-31 was determined by ^1H NMR experiments, using a chiral solvating agent. For this purpose, compound *rac*-31 was synthesized via the intermediates *rac*-19, *rac*-21, and *rac*-23.



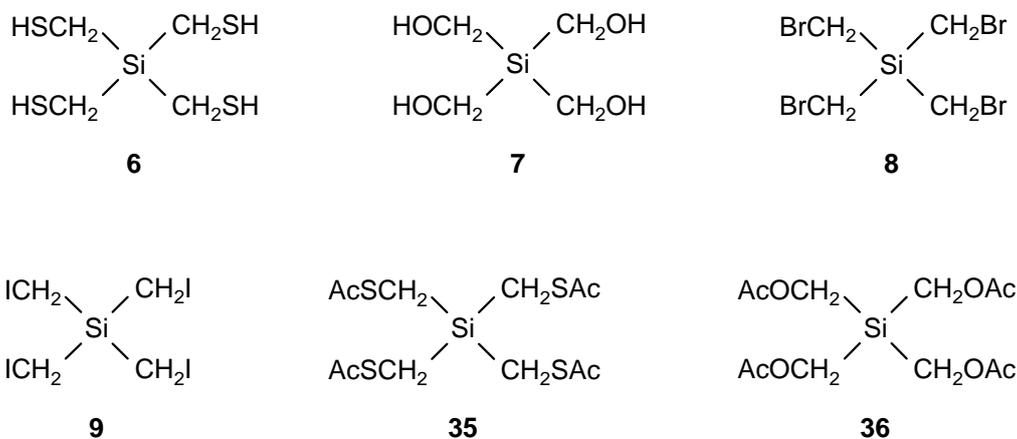
The conformation in solution (NMR analysis) of **4b**·HCl was investigated and compared with that of the carbon analogue **4a**·HCl. ESI-MS measurements of the silanol at different pH values showed that this compound undergoes no condensation to the corresponding disiloxane in aqueous solution, indicating a remarkable stability of **4b**·HCl. In contrast, solutions of (*S,S*)-32 show hydrolytic cleavage.

9.2 Silicon-Containing Building Blocks – Derivatives of Tetrakis(chloromethyl)silane

In context with these studies, the synthesis of tetrakis(chloromethyl)silane (**5**) was optimized, yielding compound **34** as a by-product. Control experiments have demonstrated that treatment of **5** with $\text{BrCH}_2\text{Cl}/n\text{-BuLi}$, under the same conditions as described for the synthesis of **5**, results in the formation of **34**.



Using **5** as the starting material, compounds **6–9**, **35**, and **36** were synthesized for the first time. The silanes **7–9** were additionally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

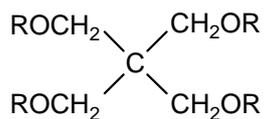
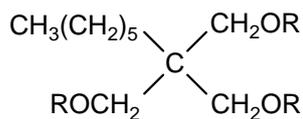
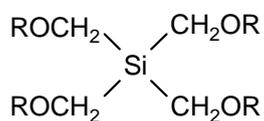
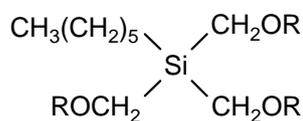
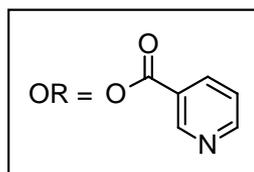


All attempts to prepare tetrakis(aminomethyl)silane (**10**) failed. However, the highly explosive compound **38** was isolated as an intermediate for the first time during an attempted synthesis of **10**.

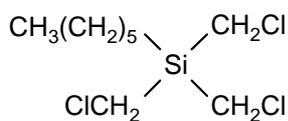
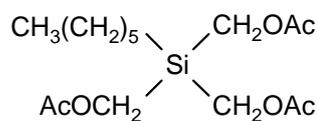


9.3 Sila-niceritrol and Sila-hepronicate

The biologically active nicotinic acid esters niceritrol (**11a**) and hepronicate (**12a**), as well as their sila-analogues sila-niceritrol (**11b**) and sila-hepronicate (**12b**) were prepared. The silanes **11b** and **12b** were synthesized for the first time, each of them by two different methods.

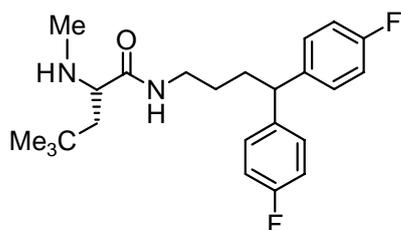
**11a****12a****11b****12b**

In the course of these studies, compounds **42** and **43** were prepared for the first time.

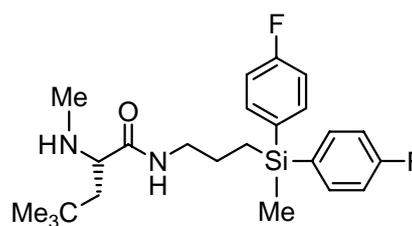
**42****43**

9.4 Sila-Analogues of a Selective N-Type Calcium Channel Antagonist

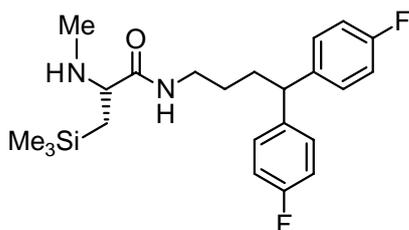
Compounds (*S*)-**14a**·HCl and (*S*)-**15a**·HCl, derived from a selective N-type calcium channel antagonist, as well as their sila-analogues (*R*)-**14b**·HCl and (*R*)-**15b**·HCl and their corresponding racemates *rac*-**14b**·HCl and *rac*-**15b**·HCl were synthesized for the first time.



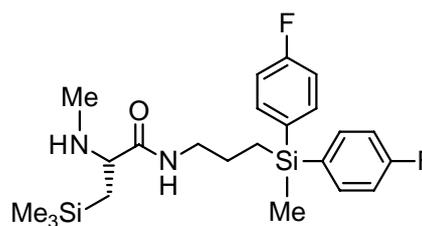
(*S*)-**14a**



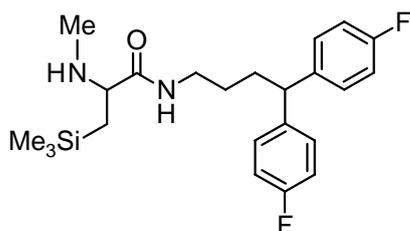
(*S*)-**15a**



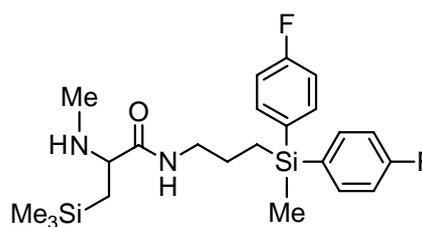
(*R*)-**14b**



(*R*)-**15b**



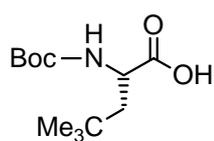
rac-**14b**



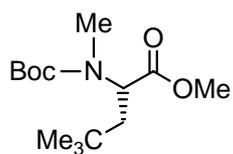
rac-**15b**

In the course of these studies, compounds (*S*)-**45**, (*S*)-**46**, (*S*)-**47**, (*R*)-**50**, (*R*)-**51**, (*R*)-**52**, *rac*-**50**, *rac*-**51**, and *rac*-**52** were prepared for the first time. Compounds (*R*)-**15b**·HCl, *rac*-**50**, and *rac*-**52** were additionally characterized by single-crystal X-ray diffraction, which in the case of (*R*)-**15b**·HCl confirmed its absolute configuration.

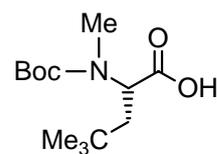
9. Summary



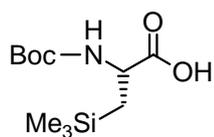
(S)-45



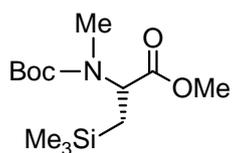
(S)-46



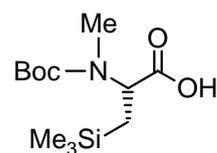
(S)-47



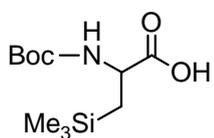
(R)-50



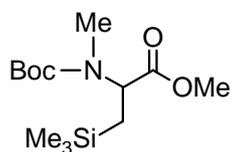
(R)-51



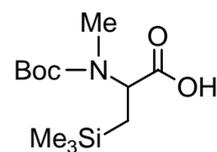
(R)-52



rac-50



rac-51



rac-52

Boc = C(O)OtBu

10. Experimenteller Teil

10.1 Arbeits- und Messtechnik

10.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Chemische Synthesen

Mit Ausnahme der Darstellung von **7** und **12b** (Methode A) wurden alle Synthesen in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch eine Säule mit beheiztem BTS-Katalysator (BASF AG, Ludwigshafen), des weiteren durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche sowie durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Phosphorpentoxid/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch sauerstoff- und wasserfrei erhalten.

Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die für Umkristallisationen und chromatographische Reinigungen verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Die für die Flüssigkeitschromatographie (HPLC) verwendeten Lösungsmittel lagen in der Qualität „HPLC grade“ vor und wurden ohne weitere Destillation direkt eingesetzt.

Das zum Trocknen organischer Phasen verwendete wasserfreie Natriumsulfat hatte die Qualität „reinst“; alle anderen verwendeten kommerziellen Reagenzien besaßen „p.a.“-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Das verwendete Wasser war entionisiert.

Lösungsmittel für die physikalischen Messungen

Die handelsüblichen deuterierten Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden unter Stickstoff aufbewahrt und ohne weitere Maßnahmen direkt zur Messung eingesetzt. Das für die Polarimetriemessungen verwendete DMSO (Aldrich, 154938) wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Kugelrohrdestillationen

Kugelrohrverdampfer des Typs GRK-50 mit Glasrohröfen der Firma Büchi. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Innentemperatur des Ofens.

Zentrifugationen

Gerät des Typs Megafuge 1.0 der Firma Heraeus Sepatech.

Präparative Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

LC-Pumpe, SunChrom SunFlow 100; Detektor, SunChrom SpectraFlow 600 ($\lambda = 210$ nm); Säulenthermostat, Spark Mistral; Säulentemperatur, 10 °C; Säule (25 cm, i.D. 8.0 mm), GROM-SIL 120 ODS-5 ST (Korngröße, 5 μ m). Weitere Angaben sind bei der entsprechenden Darstellungsvorschrift in Kap. 10.3 angegeben.

10.1.2 Messtechnik

Schmelzpunkte (unkorrigiert)

Gerät des Typs Melting Point B-540 der Firma Büchi.

NMR-Spektroskopie

Alle angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben.

¹H-NMR-Spektren

Geräte Avance 500 (500.1 MHz), Avance 400 (400.1 MHz) und DRX-300 (300.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃ (interner Standard CHCl₃, $\delta = 7.24$), CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₅]DMSO, $\delta = 2.49$), [D₈]Toluol (interner Standard [D₇]Toluol, $\delta = 2.09$); Messtemperatur ca. 22 °C. Die Signalzuordnungen wurden durch ¹H,¹H-COSY- und ¹³C,¹H-COSY-Experimente (HMQC bzw. HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Analyse der auftretenden Spinsysteme erfolgte mit Hilfe des Software-Pakets WIN-DAISY 4.05 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH. Im Rahmen der Konformationsanalyse der Verbindungen **4a**·HCl und **4b**·HCl wurden zweidimensionale ¹H,¹H-EXSY-NMR-Experimente durchgeführt. Die Mischzeit lag in der Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T₁, die über ein Standard-„1D-T₁-inversion-recovery“-Experiment bestimmt wurde.

¹³C-NMR-Spektren

Geräte Avance 500 (125.8 MHz), Avance 400 (100.6 MHz) und DRX-300 (75.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃ (interner Standard CDCl₃, $\delta = 77.0$), CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₆]DMSO, $\delta = 39.5$), [D₈]Toluol (interner Standard [D₈]Toluol, $\delta = 20.4$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch

DEPT-135- und ^{13}C , ^1H -COSY-Experimente (HMQC bzw. HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

^{15}N -NMR-Spektren

Gerät DRX-300 (30.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD_2Cl_2 ; externer Standard $\text{H}_2\text{NC(O)H}$ (90% in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$), $\delta = -268.0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{15}N -NMR-Spektren wurden zweidimensional mit Hilfe von Inverskorrelation (^{15}N , ^1H -HMQC bzw. HMBC) aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektren

Gerät DRX-300 (282.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; externer Standard CFCl_3 , $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{19}F -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen.

^{29}Si -NMR-Spektren

Geräte Avance 500 (99.4 MHz), Avance 400 (79.5 MHz) und DRX-300 (59.6 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl_3 , CD_2Cl_2 , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$; externer Standard TMS, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen.

Gaschromatographie

Geräte GC-14A und GC-14B der Firma Shimadzu; Säule (15 m, i.D. 0.32 mm), phenomenex Zebron ZB-1; Flussrate, 0.67 ml/min; Injektor, Split (30 ml/min), Splitverhältnis 1:10, 200 °C; Detektor (FID), 320 °C; Trägergas, N_2 .

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

a) Gaschromatograph des Typs MS-8060 der Firma Thermo; Säule (15 m, i.D. 0.32 mm), phenomenex Zebron ZB-1; Flussrate, 0.73 ml/min; Injektor, Split (36.6 ml/min), Splitverhältnis 1:25, 220 °C; Trägergas, He.

b) Quadrupol-Massenspektrometer des Typs TRIO-1000 der Firma Thermo; Elektronenstoßionisation (EI-MS), 70 eV. Den m/z -Werten der Molekülonen und der angegebenen ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{19}F , ^{28}Si , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{127}I).

Elementaranalysen

Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments.

Spezifische optische Drehungen

Gerät P-1030 der Firma Jasco; Küvettenlänge, $l = 1.00$ dm; Messtemperatur, 20.0 °C.

10.2 ESI-MS-Untersuchungen zur Stabilität von Sila-panamesine in wässriger Lösung

Chemikalien: Wasser (HPLC-Qualität) wurde von der Firma Acros bezogen, Essigsäure (p.a.), Ammoniumhydroxid-Lösung (25%, p.a.) und Ammoniumacetat (p.a.) wurden von der Firma Fluka bezogen.

Proben-Vorbereitung: Ein 10 mM Ammoniumacetat-Puffer wurde durch Verdünnen einer 1.0 M Stamm-Lösung und Einstellen des gewünschten pH-Wertes mit Essigsäure (pH = 5) oder Ammoniumhydroxid (pH = 7.4, pH = 10) hergestellt. Für Messungen bei pH = 1 wurde 0.1 M Salzsäure verwendet. 10 μ M Proben-Lösungen wurden aus einer 2.1 mM Stamm-Lösung von **4b**·HCl in Wasser/Acetonitril (2.5:1 (v/v)) bzw. einer 1.2 mM Stamm-Lösung von (*S,S*)-**32** in Acetonitril durch Verdünnen mit dem jeweiligen Puffer hergestellt und (i) 30 min bzw. (ii) 24 h nach Proben-Zubereitung vermessen (ESI-MS). 2.5 mM (pH = 1, pH = 5) und 1 mM (pH = 7.4, pH = 10) Proben-Lösungen von **4b**·HCl wurden durch Lösen der entsprechenden Menge **4b**·HCl in 0.1 M Salzsäure (pH = 1) bzw. dem jeweiligen Puffer (pH = 5, 7.4, 10) hergestellt. Bei pH = 7.4 und pH = 10 musste aus Löslichkeitsgründen Acetonitril als Kosolvens verwendet werden (Puffer/Acetonitril (3:1 (v/v)) bzw. Puffer/Acetonitril (3:2 (v/v))). Diese Proben wurden 24 h nach Zubereitung durch Zugabe von Wasser auf eine Messkonzentration von 0.1 mM gebracht und unverzüglich vermessen.

ESI-MS-Analyse: Für die Messung wurde ein Triple-Stage-Quadrupole(TSQ)-Massenspektrometer des Typs MAT7000 der Firma Finnigan mit ESI-Interface verwendet. Daten-Erwerb und -Verarbeitung erfolgten an einer Digital-Equipment-Personal DEC-Station des Typs 5000/33 unter Verwendung von MAT-ICIS-8.1-Software der Firma Finnigan. Stickstoff diente als Kapillarrüllgas („sheath gas“) und Hilfgas („auxiliary gas“). Die Elektrospray-Ionisierungs-Parameter waren wie folgt: Kapillartemperatur, 200 °C; Elektrospray-Kapillar-Spannung, 2.6 kV; Kapillarrüllgas, 70 p.s.i. (1 p.s.i. = 6894.74 Pa); Hilfgas, 10 units. Für die Messungen wurden die Proben-Lösungen mittels eines Spritzenpumpen-Systems (Harvard apparatus, No. 22, South Natick, USA) kontinuierlich zugeführt (Flussrate, 20 μ l min^{-1}). Positive Ionen wurden in einem Messbereich von 150 u bis 1000 u mit einer Scan-Dauer von 1.0 s detektiert; dabei wurden 60 scans innerhalb einer Minute gesammelt. Die Multiplier-Spannung war auf 1.3 kV gesetzt.

10.3 Synthesen

(R)- β -(Trimethylsilyl)alanin (*(R)*-**2**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [2b] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [2a] angegebenen Werten überein.

rac- β -(Trimethylsilyl)alanin (*rac*-**2**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [2b] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [2a] angegebenen Werten überein.

(S)-5-(4-Hydroxy-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)piperidin-1-yl)methyl-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-oxazolidin-2-on (*Panamesine*, **4a**)

Zu einem Gemisch aus 4.73 g (18.4 mmol) **18** und 250 ml Acetonitril wurden bei 20 °C unter Rühren 5.54 g (18.4 mmol) (*R*)-**19** gegeben, gefolgt von der Zugabe von 5.88 g (42.5 mmol) Kaliumcarbonat und 397 mg (2.39 mmol) Kaliumiodid. Die Suspension wurde 2 Tage unter Rückfluss erhitzt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 400 ml Dichlormethan und 350 ml Wasser aufgenommen, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 \times 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 300 mm; Innendurchmesser, 50 mm; Aluminiumoxid (aktiv., neutral, Typ 507C, Brockmann I (Stand.), Partikelgröße ~150 mesh, durchschnittl. Korngröße 58 Å; Aldrich, 19,977-4), 700 g, deaktiviert mit 6% Wasser) unter Verwendung von Dichlormethan/Essigsäureethylester (2:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 330 ml siedendem Ethanol/Dichlormethan (99:1 (v/v)) umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 16 h). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 6 h). Man erhielt 4.87 g (11.4 mmol; 62%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 165 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.66–1.74 (m, 3 H, OH, CCH_AH_BCH₂N), 2.00–2.13 (m, 2 H, CCH_AH_BCH₂N), 2.57–2.85 (m, 6 H, CCH₂CH₂N, NCH₂CHCH₂NC(O)), 3.74–3.79 und 4.01–4.07 (m, 5 H, OCH₃, NCH₂CHCH₂NC(O)), 4.72–4.81 (m, 1 H, NCH₂CHCH₂NC(O)), 5.94 (s, 2 H, OCH₂O), 6.76–6.79 (m, 1 H, H-5, C₆H₃), 6.89–6.97 (m, 3 H, H-6, C₆H₃, H-3/H-5, C₆H₄), 7.01–7.02 (m, 1 H, H-2, C₆H₃), 7.42–7.47 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ =

39.01 (CCH₂CH₂N), 39.04 (CCH₂CH₂N), 49.8 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 50.5 (CCH₂CH₂N), 50.9 (CCH₂CH₂N), 55.8 (OCH₃), 61.8 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 71.0 (COH), 71.5 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 101.5 (OCH₂O), 106.0 (C-2, C₆H₃), 108.0 (C-5, C₆H₃), 114.5 (C-3/C-5, C₆H₄), 117.9 (C-6, C₆H₃), 120.4 (C-2/C-6, C₆H₄), 132.1 (C-1, C₆H₄), 143.3 (C-1, C₆H₃), 146.8 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 148.0 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 155.2 (C=O), 156.6 (C-4, C₆H₄).

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): (–)-**4a**: $[\alpha]_D^{20} = -26.1$.

C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₆ (426.5)	Ber.	C 64.78	H 6.14	N 6.57
	Gef.	C 64.8	H 6.1	N 6.5

(R)-4-Hydroxy-1-(3-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-5-yl)methyl-4-(3,4-methylendioxyphenyl)piperidiniumchlorid (*Panamesinehydrochlorid*, **4a**·HCl)

Zu einer Lösung von 3.51 g (8.23 mmol) **4a** in 200 ml Dichlormethan wurden bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 4 min 4.15 ml einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether getropft. Die resultierende Mischung wurde 50 min bei 0 °C gerührt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Feststoff wurde aus 200 ml siedendem Methanol umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Die Mutterlauge wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 1.62 g **4a**·HCl. Weitere 1.21 g des Produkts konnten durch Gasphasendiffusion von 150 ml Diethylether bei 20 °C in die Mutterlauge über einen Zeitraum von 2 Tagen kristallisiert werden, so dass man insgesamt 2.83 g (6.11 mmol; 74%) eines farblosen kristallinen Feststoffs erhielt; Smp. 213 °C (Zers.). — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO; Daten für zwei Konformere): $\delta = 1.70$ – 1.82 (m, 2 H, CCH_AH_BCH₂N), 2.23 – 2.36 und 2.42 – 2.52 (m, 2 H, CCH_AH_BCH₂N; teilweise durch das [D₅]DMSO-Signal überlagert), 3.16 – 3.26 und 3.35 – 3.51 (m, 4 H, CCH₂CH₂N), 3.56 – 3.70 und 3.93 – 4.02 (m, 2 H, NCH₂CHCH₂NC(O)), 3.74 (s, 3 H, OCH₃), 3.78 – 3.85 und 4.20 – 4.23 (m, 2 H, NCH₂CHCH₂NC(O)), 5.31 – 5.37 (m, 1 H, NCH₂CHCH₂NC(O)), 5.5 (br. s, 1 H, OH), 5.99 (s, 2 H, OCH₂O), 6.89 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, H-5, C₆H₃), 6.93 (dd) und 7.03 – 7.07 (m) (³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-6, C₆H₃), 6.96 – 6.99 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₄), 7.01 (d) und 7.16 – 7.19 (m) (⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-2, C₆H₃), 7.44 – 7.47 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₄), 11.2 und 11.4 (br. s, 1 H, NH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO; Daten für das Hauptkonformer): $\delta = 34.9$ (CCH₂CH₂N), 35.1 (CCH₂CH₂N), 48.4 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 48.9 (CCH₂CH₂N), 49.4 (CCH₂CH₂N), 55.3 (OCH₃), 58.2 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 67.6 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 67.7 (COH), 100.9 (OCH₂O), 105.5 (C-2, C₆H₃), 107.7 (C-5, C₆H₃), 114.1

(C-3/C-5, C₆H₄), 117.5 (C-6, C₆H₃), 120.4 (C-2/C-6, C₆H₄), 131.1 (C-1, C₆H₄), 142.2 (C-1, C₆H₃), 145.9 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 147.1 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 153.6 (C=O), 155.9 (C-4, C₆H₄).

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): (–)-**4a**·HCl: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -32.3$.

C ₂₃ H ₂₇ ClN ₂ O ₆ (462.9)	Ber.	C 59.67	H 5.88	N 6.05
	Gef.	C 59.6	H 5.7	N 5.8

(R)-4-Hydroxy-1-(3-(4-methoxyphenyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-5-yl)methyl-4-(3,4-methylendioxyphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (*Sila-panamesinehydrochlorid*, **4b**·HCl)

Eine Lösung von 1.09 g (1.99 mmol) (*S*)-**31** in 6.14 g (53.8 mmol) Trifluoressigsäure wurde 20 h bei 0 °C gerührt. Die überschüssige Trifluoressigsäure wurde bei 0 °C unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 0 °C, 30 min). Nacheinander wurden bei 0 °C 230 ml Acetonitril/Wasser (1:1 (v/v)) und 7.2 ml einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben, und die erhaltene Lösung wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Dichlormethan und 200 ml Wasser bei 20 °C wurde die organische Phase abgetrennt und mit Wasser (2 × 400 ml) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 40 ml Dichlormethan extrahiert und verworfen und die organischen Phasen vereinigt. Anschließend wurden 1.1 ml einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C innerhalb von 2 min zugetropft, und die erhaltene Mischung wurde 2 min bei 0 °C gerührt und danach mit Wasser (4 × 40 ml) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 10 ml Dichlormethan gewaschen und anschließend durch Gefriertrocknung vom Wasser befreit. Der erhaltene Rückstand wurde in 19 ml Acetonitril/Wasser (1:3 (v/v)) gelöst und das Produkt bei 4 °C über einen Zeitraum von 3 Tagen kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 379 mg (791 μmol; 40%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 165–166 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO; Daten für zwei Konformere): $\delta = 1.03$ – 1.10 , 1.18 – 1.38 und 1.48 – 1.60 (m, 4 H, SiCH₂CH₂N), 3.30 – 3.82 und 4.17 – 4.21 (m, 11 H, SiCH₂CH₂N, NCH₂CHCH₂NC(O), OCH₃), 5.25 – 5.37 (m, 1 H, NCH₂CHCH₂NC(O)), 6.007 und 6.013 (s, 2 H, OCH₂O), 6.70 und 6.73 (s, 1 H, OH), 6.96–7.02 (m, 3 H, *H*-5, C₆H₃, *H*-3/*H*-5, C₆H₄), 7.14–7.21 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₃), 7.43–7.45 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄), 11.1 und 11.3 (br. s, 1 H, NH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO; Daten für zwei Konformere, das Hauptkonformer ist mit einem Stern markiert[*]): $\delta = 9.5$, 9.7, 11.8* und 12.1* (SiCH₂CH₂N), 48.3 und 48.5* (NCH₂CHCH₂NC(O)), 51.3, 51.9, 52.2* und 53.3* (SiCH₂CH₂N), 54.8 und 58.7* (NCH₂CHCH₂NC(O)), 55.3 (OCH₃), 67.6 und 67.9*

(NCH₂CHCH₂NC(O)), 100.6 (OCH₂O), 108.68 und 108.72* (C-5, C₆H₃), 112.6* und 112.8 (C-2, C₆H₃), 114.1 (C-3/C-5, C₆H₄), 120.3 und 120.4* (C-2/C-6, C₆H₄), 127.8 und 128.21* (C-1, C₆H₃), 128.0* und 128.17 (C-6, C₆H₃), 131.1 (C-1, C₆H₄), 147.1* und 147.2 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 148.95* und 149.00 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 153.6 (C=O), 155.8 und 155.9* (C-4, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO; Daten für zwei Konformere, das Hauptkonformer ist mit einem Stern markiert[*]): $\delta = -11.6^*$ und -11.1 .

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): (–)-**4b**·HCl: $[\alpha]_D^{20} = -30.8$.

C ₂₂ H ₂₇ ClN ₂ O ₆ Si (479.0)	Ber.	C 55.16	H 5.68	N 5.85
	Gef.	C 55.1	H 5.5	N 5.8

Tetrakis(chlormethyl)silan (5) und (2-Chlorethyl)tris(chlormethyl)silan (34)

113 ml einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (283 mmol *n*-BuLi) wurden unter Rühren bei $-68\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 4 h zu einer Lösung von 11.5 g (67.7 mmol) **33** und 52.4 g (405 mmol) Bromchlormethan in 150 ml THF getropft (die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor dem Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 17 h auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 500 mm; Innendurchmesser, 55 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826, 520 g) unter Verwendung von *n*-Hexan als Eluens gereinigt. Die relevanten ersten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 10 ml siedendem *n*-Heptan umkristallisiert (Abkühlen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 6 h). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand mit 4 ml *n*-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h). Man erhielt 4.02 g (17.8 mmol; 26%) der Verbindung **5** in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $71\text{--}72\text{ }^\circ\text{C}$. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.15$ (s, SiCH₂Cl). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.7$ (SiCH₂Cl). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.7$.

C ₄ H ₈ Cl ₄ Si (226.0)	Ber.	C 21.26	H 3.57
	Gef.	C 21.5	H 3.5

Nach weiterer Elution mit ca. 3 l *n*-Hexan wurde Verbindung **34** erhalten. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem

Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, 0.02 mbar) unterworfen. Man erhielt 4.40 g (18.3 mmol; 27%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.63 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, SiCH₂CH₂Cl), 3.09 (s, 6 H, SiCH₂Cl), 3.81 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, SiCH₂CH₂Cl). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.8 (SiCH₂CH₂Cl), 24.2 (SiCH₂Cl), 40.8 (SiCH₂CH₂Cl). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 0.3.

C ₅ H ₁₀ Cl ₄ Si (240.0)	Ber.	C 25.02	H 4.20
	Gef.	C 24.9	H 4.2

Tetrakis(mercaptomethyl)silan (6)

Eine Lösung von 2.90 g (7.54 mmol) **35** in 40 ml Diethylether wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer Suspension aus 2.86 g (75.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 90 ml Diethylether getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 70 min bei 0 °C und anschließend weitere 16 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurden 55 ml einer 2 M Salzsäure unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 350 ml Wasser und 200 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, 0.02 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.51 g (6.97 mmol; 93%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.41 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4 H, SH), 1.96 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 8 H, CH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 1.9 (CH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 3.6.

C ₄ H ₁₂ S ₄ Si (216.5)	Ber.	C 22.19	H 5.59
	Gef.	C 22.1	H 5.5

Tetrakis(hydroxymethyl)silan (7)

Zu einer Lösung von 2.89 g (9.02 mmol) **36** in 140 ml Methanol wurden bei 20 °C innerhalb von 1 min 100 mg (1.27 mmol) Acetylchlorid getropft und die erhaltene Lösung 7 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der verbleibende Feststoff wurde aus 60 ml siedendem Acetonitril umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 3 Tagen). Nach Entfernen des Lösungsmittels mit einer Spritze wurde das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 1.00 g (6.57 mmol; 73%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 81 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO):

$\delta = 3.36$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 8 H, CH_2), 3.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 4 H, OH). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 47.9$ (CH_2). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -9.9$.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$ (152.2)	Ber.	C 31.56	H 7.95
	Gef.	C 31.6	H 7.7

Tetrakis(brommethyl)silan (8)

Zu einer Suspension von 200 mg (1.31 mmol) **7** in 10 ml Toluol wurden unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 5 min 709 mg (2.62 mmol) Phosphortribromid getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 18 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 50 ml Dichlormethan sowie 50 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 20 ml siedendem *n*-Hexan umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 6 h, gefolgt von weiterer Kristallisation über 4 Tage bei -20 °C). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 399 mg (988 μmol ; 75%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 93 °C. — ^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.82$ (s, CH_2). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.2$ (CH_2). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.6$.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_4\text{Si}$ (403.8)	Ber.	C 11.90	H 2.00
	Gef.	C 11.7	H 1.9

Tetrakis(iodmethyl)silan (9)

Zu einer Lösung von 531 mg (3.54 mmol) Natriumiodid in 4 ml Aceton wurden unter Rühren bei 20 °C 100 mg (442 μmol) **5** gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 17 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurden 40 ml Dichlormethan sowie 20 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 14 ml siedendem *n*-Hexan umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 211 mg (357 μmol ; 81%) eines farblosen kristallinen

Feststoffs; Smp. 131 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -20.7$ (CH_2). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.9$.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{I}_4\text{Si}$ (591.8)	Ber.	C 8.12	H 1.36
	Gef.	C 8.2	H 1.4

Nicotinsäure-2,2-bis((nicotinoyloxy)methyl)propan-1,3-diylester (Niceritrol, 11a)

Zu einer Lösung von 3.00 g (22.0 mmol) **39** und 20.3 g (165 mmol) Nicotinsäure in 35 ml Pyridin wurden bei 0 °C 16.8 g (88.1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 75 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden ca. 20 ml Pyridin unter vermindertem Druck entfernt und 40 ml Wasser zugegeben. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, nacheinander mit Wasser (3 × 30 ml) und 30 ml Methanol gewaschen, im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 2 h) und aus 115 ml siedendem Methanol umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 5 h). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand bei 20 °C in 60 ml Methanol suspendiert und durch Zentrifugation abgetrennt. Dieser Reinigungsschritt wurde wiederholt, und anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 24 h). Man erhielt 5.63 g (10.1 mmol; 46%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 160–161 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.70$ (s, 8 H, CCH_2O), 7.36 (δ_{A}), 8.22 (δ_{B}), 8.76 (δ_{C}) und 9.17 (δ_{D}) ($^3J_{\text{AB}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{AC}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{BC}} = 1.7$ Hz, $^4J_{\text{BD}} = 2.2$ Hz, $^5J_{\text{AD}} = 0.9$ Hz, 4 H, $\text{C}(\text{O})\text{CCH}_\text{B}\text{CH}_\text{A}\text{CH}_\text{C}\text{NCH}_\text{D}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 43.3$ (CH_2CCH_2), 63.2 (CCH_2O), 123.5 (C-5), 125.1 (C-3), 137.1 (C-4), 150.7 (C-2), 153.9 (C-6), 164.5 (C=O).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8$ (556.5)	Ber.	C 62.59	H 4.35	N 10.07
	Gef.	C 62.2	H 4.5	N 9.9

Tetrakis((nicotinoyloxy)methyl)silan (Sila-niceritrol, 11b)

Methode A: Zu einem Gemisch aus 1.40 g (7.86 mmol) Nicotinsäurechloridhydrochlorid, 300 mg (1.97 mmol) **7** und 50 ml Acetonitril wurden 1.60 g (15.8 mmol) Triethylamin gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 29 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 150 ml Dichlormethan und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe von 300 mg Aktivkohle und 300 ml Dichlormethan wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt

und der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Das erhaltene Filtrat wurde auf ein Volumen von ca. 50 ml eingeeengt und der Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus 10 ml siedendem Ethanol kristallisiert (Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h). Man erhielt 514 mg (898 μmol ; 46%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $135\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.43$ (s, 8 H, SiCH_2O), 7.30 (δ_{A}), 8.13 (δ_{B}), 8.71 (δ_{C}) und 9.06 (δ_{D}) ($^3J_{\text{AB}} = 8.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{AC}} = 4.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{BC}} = 1.8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{BD}} = 2.2\text{ Hz}$, $^5J_{\text{AD}} = 0.9\text{ Hz}$, 4 H, $\text{C}(\text{O})\text{CCH}_\text{B}\text{CH}_\text{A}\text{CH}_\text{C}\text{NCH}_\text{D}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 55.6$ (SiCH_2O), 123.7 (C-5), 125.7 (C-3), 137.2 (C-4), 151.0 (C-2), 153.9 (C-6), 166.8 (C=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -11.6$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}$ (572.6)	Ber.	C 58.73	H 4.22	N 9.78
	Gef.	C 58.7	H 4.4	N 9.5

Methode B: Zu einem Gemisch aus 872 mg (7.08 mmol) Nicotinsäure und 5 ml Acetonitril wurden bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.08 g (7.09 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en gegeben und die erhaltene Mischung 15 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden 200 mg (885 μmol) **5** zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 8 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 30 ml Dichlormethan und 30 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan ($2 \times 30\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 10 ml siedendem Ethanol umkristallisiert (Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h). Man erhielt 377 mg (658 μmol ; 74%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $135\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des nach Methode A gewonnenen Produkts überein.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}$ (572.6)	Ber.	C 58.73	H 4.22	N 9.78
	Gef.	C 58.6	H 4.3	N 9.6

Nicotinsäure-2-hexyl-2-((nicotinoyloxy)methyl)propan-1,3-diylester (Hepronicate, 12a)

Zu einem Gemisch aus 4.00 g (31.2 mmol) **40**, 2.81 g (90–92%) *p*-Formaldehyd und 120 ml *t*-Butylmethylether wurden 1.25 g (31.3 mmol) Natriumhydroxid gegeben, und das erhaltene

Reaktionsgemisch wurde 28 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 2 h). Nacheinander wurden 300 ml Acetonitril, 16.7 g (93.8 mmol) Nicotinsäurechloridhydrochlorid und 28.5 g (187 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en zugegeben, und die Mischung wurde 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 300 ml Wasser und 500 ml Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 300 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 300 mm; Innendurchmesser, 55 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826, 290 g) unter Verwendung von Trichlormethan/Methanol (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Zu dem erhaltenen gelben Öl wurden 10 g Aktivkohle und 500 ml Dichlormethan gegeben, und das Gemisch wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Dieser Reinigungsschritt wurde zweimal mit je 10 g Aktivkohle wiederholt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 300 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826, 200 g) unter Verwendung von *n*-Hexan/Ethanol (1:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Der Rückstand wurde aus 10 ml siedendem Ethanol kristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 3 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 36 h). Man erhielt 1.66 g (3.28 mmol; 11%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 96–97 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.82–0.86 (m, 3 H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.19–1.37 (m, 6 H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.41–1.53 (m, 2 H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.71–1.76 (m, 2 H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.53 (s, 6 H, CCH_2O), 7.37 (δ_{A}), 8.24 (δ_{B}), 8.75 (δ_{C}) und 9.17 (δ_{D}) ($^3J_{\text{AB}}$ = 8.0 Hz, $^3J_{\text{AC}}$ = 4.9 Hz, $^4J_{\text{BC}}$ = 1.8 Hz, $^4J_{\text{BD}}$ = 2.2 Hz, $^5J_{\text{AD}}$ = 0.9 Hz, 4 H, $\text{C}(\text{O})\text{CCH}_\text{B}\text{CH}_\text{A}\text{CH}_\text{C}\text{NCH}_\text{D}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.1 (C-6, C_6H_{13}), 22.9 (C-5, C_6H_{13}), 23.2 (C-2, C_6H_{13}), 30.2 (C-3, C_6H_{13}), 31.3 (C-1, C_6H_{13}), 31.9 (C-4, C_6H_{13}), 42.0 ($\text{C}(\text{CH}_2)_4$), 65.6 (CCH_2O), 123.7 (C-5, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 126.0 (C-3, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 137.2 (C-4, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 151.1 (C-2, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 154.1 (C-6, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 165.2 (C=O).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$ (505.6)	Ber.	C 66.52	H 6.18	N 8.31
	Gef.	C 66.4	H 6.0	N 8.1

Hexyltris((nicotinoyloxy)methyl)silan (Sila-hepronicate, 12b)

Methode A: Zu einer Lösung von 3.45 g (10.4 mmol) **43** in 210 ml Methanol wurden bei 20 °C innerhalb von 1 min 210 mg (2.68 mmol) Acetylchlorid getropft, und die erhaltene Lösung wurde 7 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 1 h). Nach Zugabe von 5.54 g (31.1 mmol) Nicotinsäurechloridhydrochlorid, 360 ml Acetonitril und 6.29 g (62.2 mmol) Triethylamin wurde die erhaltene Reaktionsmischung 45 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 350 ml Dichlormethan und 200 ml Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe von 1.7 g Aktivkohle und 700 ml Dichlormethan wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt und der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Anschließend wurde noch zweimal mit jeweils 1.7 g Aktivkohle versetzt, 30 min unter Rückfluss erhitzt und der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Das erhaltene Filtrat wurde auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt und der Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus 100 ml siedendem *n*-Hexan/Ethanol (3:1 (v/v)) kristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 2 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 3.01 g (5.77 mmol; 56%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 74 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.79–0.85 (m, 3 H, SiCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.97–1.03 (m, 2 H, SiCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.19–1.29 (m, 4 H, SiCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.30–1.40 (m, 2 H, SiCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.47–1.58 (m, 2 H, SiCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.38 (s, 6 H, SiCH₂O), 7.32 (δ_A), 8.18 (δ_B), 8.72 (δ_C) und 9.11 (δ_D) (³J_{AB} = 8.0 Hz, ³J_{AC} = 4.9 Hz, ⁴J_{BC} = 1.8 Hz, ⁴J_{BD} = 2.2 Hz, ⁵J_{AD} = 0.9 Hz, 4 H, C(O)CCH_BCH_ACH_CNCH_D). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.8 (C-1, C₆H₁₃), 14.1 (C-6, C₆H₁₃), 22.8 (C-5, C₆H₁₃), 23.5 (C-2, C₆H₁₃), 31.7 (C-4, C₆H₁₃), 33.4 (C-3, C₆H₁₃), 54.3 (SiCH₂O), 123.6 (C-5, C₅H₄N), 126.1 (C-3, C₅H₄N), 137.1 (C-4, C₅H₄N), 151.0 (C-2, C₅H₄N), 153.9 (C-6, C₅H₄N), 166.2 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = –3.5.

C ₂₇ H ₃₁ N ₃ O ₆ Si (521.6)	Ber.	C 62.17	H 5.99	N 8.06
	Gef.	C 62.0	H 6.1	N 7.9

Methode B: Zu einem Gemisch aus 5.29 g (43.0 mmol) Nicotinsäure und 100 ml Acetonitril wurden bei 20 °C 6.55 g (43.0 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en gegeben, und die erhaltene Mischung wurde 15 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wurden 3.72 g (14.2 mmol) **42** zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 200 ml Diethylether und 110 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 60 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 150 ml siedendem *n*-Hexan/Ethanol (3:1 (v/v)) umkristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 5 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt, und nach Zugabe von 1.8 g Aktivkohle und 700 ml Dichlormethan zum verbleibenden Rückstand wurde das Gemisch 30 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das Filtrat wurde auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt und der Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff aus 108 ml siedendem *n*-Hexan/Ethanol (3:1 (v/v)) umkristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 2 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 4.91 g (9.41 mmol; 66%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 74 °C. Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des nach Methode A gewonnenen Produkts überein.

C ₂₇ H ₃₁ N ₃ O ₆ Si (521.6)	Ber.	C 62.17	H 5.99	N 8.06
	Gef.	C 62.3	H 6.0	N 8.0

(S)-(1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-4,4-dimethyl-1-oxopentan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((*S*)-**14a**·HCl)

Zu einer Lösung von 1.00 g (3.86 mmol) (*S*)-**47** in 10 ml DMF wurden bei 0 °C innerhalb von 2 min 1.50 g (11.6 mmol) Ethyl(diisopropyl)amin getropft, gefolgt von der Zugabe von 1.47 g (3.88 mmol) *O*-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluroniumhexafluorphosphat (OBTH), und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden 1.01 g (3.87 mmol) **48** bei 0 °C innerhalb von 3 min zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 100 ml Diethylether und 30 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit 10 ml 5%iger Salzsäure, 10 ml gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung, 10 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 10 ml gesättigter wässriger

Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Waschlösungen wurden verworfen, und das Lösungsmittel der organischen Phase wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 4 h) und anschließend in 40 ml Dichlormethan gelöst. Nach tropfenweiser Zugabe von 6 ml Trifluoressigsäure bei 20 °C innerhalb von 1 min wurde die erhaltene Lösung 70 min bei 20 °C gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 1.5 h), und es wurde mit 200 ml Dichlormethan und 120 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 120 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie 120 ml Wasser gewaschen, und die Waschlösungen wurden verworfen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 300 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826, 200 g) unter Verwendung von Trichlormethan/Methanol (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Das erhaltene viskose Öl wurde in 10 ml Diethylether gelöst, und es wurden 1.54 ml einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C innerhalb von 2 min zugetropft. Die erhaltene Mischung wurde 5 min bei 0 °C gerührt und dann auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 0.3 ml Methanol wurde das Produkt bei –20 °C innerhalb von 3 Tagen kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 1.14 g (2.60 mmol; 67%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 160 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.85 (s, 9 H, CCH_3), 1.27–1.36 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.55–1.86 (m, 2 H, NCHCH_2C), 1.98–2.05 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 2.33 (s, 3 H, NCH_3), 3.10–3.17 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 3.71–3.74 (m, 1 H, NCHCH_2C), 3.92–4.02 (m, 1 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 7.05–7.11 (m, 4 H, $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 7.29–7.33 (m, 4 H, $H\text{-}2/H\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 8.9 (δ_{A}) und 9.8 (δ_{B}) (br. s, 2 H, $\text{NH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 9.00–9.10 (m, 1 H, $\text{C}(\text{O})\text{NHC}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 27.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 29.2 (CCH_3), 29.7 (CCH_3), 30.2 (NCH_3), 32.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 38.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 42.7 (NCHCH_2C), 48.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 58.1 (NCHCH_2C), 115.1 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 21.1 Hz, $\text{C-}3/\text{C-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 129.3 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 8.0 Hz, $\text{C-}2/\text{C-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 141.0 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 2.5 Hz, $\text{C-}1$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 160.6 (d, $^1J_{\text{CF}}$ = 242.0 Hz, $\text{C-}4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 167.5 ($\text{C}=\text{O}$). — $^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = –117.53, –117.52.

Spezifische optische Drehung (DMSO, c = 1.00): (–)-(S)-**14a**·HCl: $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = –4.3.

$\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{ClF}_2\text{N}_2\text{O}$ (439.0)	Ber.	C 65.67	H 7.58	N 6.38
	Gef.	C 65.3	H 7.6	N 6.2

(R)-1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl(methyl)ammoniumchlorid (*(R)*-**14b**·HCl)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**14a**·HCl ausgehend von 2.33 g (18.0 mmol) Ethyl(diisopropyl)amin, 1.65 g (5.99 mmol) (*R*)-**52**, 16 ml DMF, 2.27 g (5.99 mmol) OBTH und 1.57 g (6.01 mmol) **48** dargestellt. Nach Aufreinigung mittels präparativer Säulenchromatographie wurde das erhaltene Öl in 30 ml Diethylether gelöst, und es wurden 2.71 ml einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C innerhalb von 2 min zugetropft. Die erhaltene Mischung wurde 15 min bei 0 °C und anschließend 10 min unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde 1 ml Dichlormethan zugegeben und das Produkt bei 4 °C innerhalb von 3 Tagen kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 830 mg (1.82 mmol; 30%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 116 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = -0.05 (s, 9 H, SiCH₃), 1.02–1.12 (m, 2 H, NCHCH₂Si), 1.28–1.38 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH), 1.99–2.07 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH), 2.32 (s, 3 H, NCH₃), 2.99–3.24 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH), 3.68–3.73 (m, 1 H, NCHCH₂Si), 3.95–4.00 (m, 1 H, NCH₂CH₂CH₂CH), 7.05–7.12 (m, 4 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄F), 7.29–7.34 (m, 4 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄F), 8.85–8.95 (m, 1 H, C(O)NHC), 8.9 (δ_A) und 9.6 (δ_B) (br. s, 2 H, NH_AH_B). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = -1.5 (SiCH₃), 18.3 (NCHCH₂Si), 27.1 (NCH₂CH₂CH₂CH), 30.1 (NCH₃), 32.4 (NCH₂CH₂CH₂CH), 38.7 (NCH₂CH₂CH₂CH), 48.4 (NCH₂CH₂CH₂CH), 58.8 (NCHCH₂Si), 115.1 (d, ²J_{CF} = 21.1 Hz, C-3/C-5, C₆H₄F), 129.3 (d, ³J_{CF} = 8.0 Hz, C-2/C-6, C₆H₄F), 141.0 (C-1, C₆H₄F), 160.6 (d, ¹J_{CF} = 242.0 Hz, C-4, C₆H₄F), 167.2 (C=O). — ¹⁹F-NMR (282.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = -117.5. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.0. Spezifische optische Drehung (DMSO, c = 1.00): (+)-(*R*)-**14b**·HCl: [α]_D²⁰ = +9.4.

C₂₃H₃₃ClF₂N₂OSi (455.1) Ber. C 60.71 H 7.31 N 6.16

Gef. C 60.7 H 7.0 N 6.0

rac-1-(4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl(methyl)ammoniumchlorid (*rac*-**14b**·HCl)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**14a**·HCl ausgehend von 1.41 g (10.9 mmol) Ethyl(diisopropyl)amin, 1.00 g (3.63 mmol) *rac*-**52**, 10 ml DMF, 1.38 g (3.64 mmol) OBTH und 949 mg (3.63 mmol) **48** dargestellt. Nach Aufreinigung mittels präparativer Säulenchromatographie wurde das erhaltene Öl in 13 ml Diethylether gelöst, und es wurden 0.72 ml einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C innerhalb von 2 min zugetropft. Die erhaltene Mischung wurde 5 min bei 0 °C gerührt und dann auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 2.0 ml Methanol

wurde das Produkt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 14 Tagen kristallisiert. Die Mutterlauge wurde mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h). Man erhielt 296 mg Produkt. Das Lösungsmittel der Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 2.0 ml Methanol gelöst. Weitere 286 mg des Produkts konnten durch Gasphasendiffusion von 30 ml Diethylether bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in diese Lösung innerhalb von 9 Tagen erhalten werden. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h). Man erhielt insgesamt 582 mg (1.28 mmol; 35%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für (*R*)-**14b**·HCl angegebenen überein.

$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{ClF}_2\text{N}_2\text{OSi}$ (455.1)	Ber.	C 60.71	H 7.31	N 6.16
	Gef.	C 60.6	H 7.1	N 6.0

(S)-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-4,4-dimethyl-1-oxopentan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid (*(S)*-**15a**·HCl)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**14a**·HCl ausgehend von 1.50 g (11.6 mmol) Ethyl(diisopropyl)amin, 1.00 g (3.86 mmol) (*S*)-**47**, 10 ml DMF, 1.47 g (3.88 mmol) OBTH und 1.13 g (3.88 mmol) **49** dargestellt. Nach Aufreinigung mittels präparativer Säulenchromatographie wurde das erhaltene Öl in 10 ml Diethylether gelöst, und es wurden 1.62 ml einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 2 min zugetropft. Die erhaltene Mischung wurde 10 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach Zugabe von 4.7 ml Methanol wurde das Produkt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 3 Tagen kristallisiert. Die Mutterlauge wurde mittels einer Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff mit 5 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h). Man erhielt 992 mg Produkt. Das Lösungsmittel der Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 1.0 ml Methanol gelöst. Weitere 278 mg des Produkts konnten durch Gasphasendiffusion von 30 ml Diethylether bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in diese Lösung innerhalb von 4 Tagen erhalten werden. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff mit 5 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h). Man erhielt insgesamt 1.27 g (2.71 mmol; 70%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $204\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.51$ (s, 3 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3$), 0.85 (s, 9 H, CCH_3), 1.04–1.10 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3$), 1.38–1.48 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3$), 1.55–1.86 (m, 2 H, NCHCH_2C), 2.34 (s, 3 H, NCH_3), 3.09–3.16 (m, 2 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3$), 3.72–3.75 (m, 1 H, NCHCH_2C), 7.17–7.23 (m, 4 H, *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 7.49–7.54 (m, 4 H, *H*-2/*H*-6, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 9.0 (δ_{A}) und 9.7 (δ_{B})

(br. s, 2 H, NH_AH_B), 9.03–9.13 (m, 1 H, $C(O)NHC$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = -4.8$ ($NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 11.0 ($NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 23.0 ($NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 29.2 (CCH_3), 29.7 (CCH_3), 30.2 (NCH_3), 41.9 ($NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 42.6 ($NCHCH_2C$), 58.1 ($NCHCH_2C$), 115.0 (d, $^2J_{CF} = 19.6$ Hz, $C-3/C-5$, C_6H_4F), 132.4 (dd, $^4J_{CF} = 3.6$ Hz, $^6J_{CF} = 2.2$ Hz, $C-1$, C_6H_4F), 136.4 (d, $^3J_{CF} = 7.6$ Hz, $C-2/C-6$, C_6H_4F), 163.2 (d, $^1J_{CF} = 246.7$ Hz, $C-4$, C_6H_4F), 167.4 ($C=O$). — ^{19}F -NMR (282.4 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = -111.92$, -111.91 . — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = -6.7$.

Spezifische optische Drehung ($DMSO$, $c = 1.00$): (–)-(S)-**15a**·HCl: $[\alpha]_D^{20} = -7.1$.

$C_{24}H_{35}ClF_2N_2OSi$ (469.1)	Ber.	C 61.45	H 7.52	N 5.97
	Gef.	C 61.4	H 7.3	N 5.8

(R)-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid ((*R*)-**15b**·HCl)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**14a**·HCl ausgehend von 2.53 g (19.6 mmol) Ethyl(diisopropyl)amin, 1.80 g (6.54 mmol) (*R*)-**52**, 18 ml DMF, 2.48 g (6.54 mmol) OBTH und 1.91 g (6.55 mmol) **49** dargestellt. Nach Aufreinigung mittels präparativer Säulenchromatographie wurde das erhaltene Öl in 18 ml Diethylether gelöst, und es wurden 2.90 ml einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C innerhalb von 2 min zugetropft. Die erhaltene Mischung wurde 15 min bei 0 °C gerührt und dann auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 5.4 ml Methanol wurde das Produkt bei –20 °C innerhalb von 4 Tagen kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 1.35 g (2.78 mmol; 43%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 178 °C. — 1H -NMR (300.1 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = -0.04$ (s, 9 H, $NCHCH_2SiCH_3$), 0.52 (s, 3 H, $NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 1.05–1.11 (m, 4 H, $NCHCH_2SiCH_3$, $NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 1.39–1.49 (m, 2 H, $NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 2.33 (s, 3 H, NCH_3), 2.99–3.22 (m, 2 H, $NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 3.67–3.72 (m, 1 H, $NCHCH_2SiCH_3$), 7.16–7.24 (m, 4 H, $H-3/H-5$, C_6H_4F), 7.49–7.55 (m, 4 H, $H-2/H-6$, C_6H_4F), 8.9 (δ_A) und 9.6 (δ_B) (br. s, 2 H, NH_AH_B), 8.85–8.95 (m, 1 H, $C(O)NHC$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = -4.8$ ($NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), -1.5 ($NCHCH_2SiCH_3$), 11.0 ($NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 18.3 ($NCHCH_2SiCH_3$), 23.2 ($NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 30.1 (NCH_3), 41.9 ($NCH_2CH_2CH_2SiCH_3$), 58.8 ($NCHCH_2SiCH_3$), 115.0 (d, $^2J_{CF} = 19.6$ Hz, $C-3/C-5$, C_6H_4F), 132.4 (dd, $^4J_{CF} = 3.8$ Hz, $^6J_{CF} = 2.7$ Hz, $C-1$, C_6H_4F), 136.4 (d, $^3J_{CF} = 7.6$ Hz, $C-2/C-6$, C_6H_4F), 163.2 (d, $^1J_{CF} = 246.3$ Hz, $C-4$, C_6H_4F), 167.2 ($C=O$). — ^{19}F -NMR (282.4 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = -111.93$, -111.92 . — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $[D_6]DMSO$): $\delta = -6.7$ ($CSiC_6H_4F$), 0.0 ($NCHCH_2SiCH_3$).

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): (+)-(*R*)-**15b**·HCl: $[\alpha]_D^{20} = +8.9$.

C ₂₃ H ₃₅ ClF ₂ N ₂ OSi ₂ (485.2)	Ber.	C 56.94	H 7.27	N 5.77
	Gef.	C 57.0	H 7.2	N 5.8

rac-(1-(3-(Bis(4-fluorphenyl)(methyl)silyl)propylamino)-3-(trimethylsilyl)-1-oxopropan-2-yl)(methyl)ammoniumchlorid (*rac*-**15b**·HCl)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**14a**·HCl ausgehend von 1.16 g (8.98 mmol) Ethyl(diisopropyl)amin, 822 mg (2.98 mmol) *rac*-**52**, 10 ml DMF, 1.13 g (2.98 mmol) OBTH und 868 mg (2.98 mmol) **49** dargestellt. Nach Aufreinigung mittels präparativer Säulenchromatographie wurde das erhaltene Öl in 5 ml Diethylether gelöst, und es wurden 0.70 ml einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether bei 0 °C innerhalb von 1 min zugetropft. Die erhaltene Mischung wurde 25 min bei 0 °C gerührt und dann auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 3.3 ml Methanol wurde das Produkt bei –20 °C innerhalb von 14 Tagen kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 431 mg (888 μmol; 30%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 167 °C. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für (*R*)-**15b**·HCl angegebenen überein.

C ₂₃ H ₃₅ ClF ₂ N ₂ OSi ₂ (485.2)	Ber.	C 56.94	H 7.27	N 5.77
	Gef.	C 57.1	H 7.0	N 5.7

l-Benzyl-4-piperidon (**16**)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich, B29806).

l-Benzyl-4-hydroxy-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)piperidin (**17**)

Ein Gemisch aus 1.40 g (57.6 mmol) Magnesiumspänen und 50 mg (197 μmol I₂) Iod wurde 30 min auf 80 °C erwärmt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit 8 ml THF überschichtet. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 10.5 g (52.2 mmol) 1-Brom-3,4-methylenedioxybenzol in 30 ml THF so zugetropft, dass das Lösungsmittel ständig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung noch 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Zu dieser Mischung wurde nach Abkühlen auf 20 °C innerhalb von 1 h eine Lösung von 9.50 g (50.2 mmol) **16** in 30 ml THF getropft, und das resultierende Gemisch wurde 90 min bei 20 °C und weitere 3.5 h bei 35–40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 200 ml Diethylether und 130 ml gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (6 × 200 ml) extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden mit Wasser (2 × 150 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand aus 80 ml siedendem 2-Propanol kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Das Produkt wurde durch Filtration isoliert, mit 25 ml kaltem 2-Propanol (−20 °C) gewaschen und aus 120 ml siedendem 2-Propanol umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Verbindung **17** wurde durch Filtration isoliert, mit 25 ml kaltem 2-Propanol (−20 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 9.68 g (31.1 mmol; 62%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 143 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.66–1.70 und 2.03–2.09 (m, 5 H, OH, CCH₂CH₂N), 2.40–2.46 und 2.72–2.74 (m, 4 H, CCH₂CH₂N), 3.55 (s, 2 H, NCH₂C₆H₅), 5.93 (s, 2 H, OCH₂O), 6.77 (dd, 1 H, H-5, C₆H₃), 6.97 (dd, 1 H, H-6, C₆H₃) und 7.03 (dd, 1 H, H-2, C₆H₃) (³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.9 Hz, ⁵J_{HH} = 0.4 Hz), 7.23–7.34 (m, 5 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 39.1 (CCH₂CH₂N), 49.9 (CCH₂CH₂N), 63.4 (NCH₂C₆H₅), 71.4 (COH), 101.5 (OCH₂O), 106.1 (C-2, C₆H₃), 108.0 (C-5, C₆H₃), 118.0 (C-6, C₆H₃), 127.2 (C-4, C₆H₅), 128.5 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₅), 129.4 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₅), 139.4 (C-1, C₆H₅), 143.6 (C-1, C₆H₃), 146.7 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 148.0 (C-3 oder C-4, C₆H₃).

C ₁₉ H ₂₁ NO ₃ (311.4)	Ber.	C 73.29	H 6.80	N 4.50
	Gef.	C 73.4	H 6.9	N 4.4

4-Hydroxy-4-(3,4-methylenedioxyphenyl)piperidiniumchlorid (18)

Zu einer Lösung von 6.20 g (19.9 mmol) **17** und 4.7 ml 4 M Salzsäure in 75 ml Methanol wurden unter Rühren 470 mg Palladium auf Kohle (Merck, 807104) gegeben, und die erhaltene Mischung wurde 48 h bei 40 °C unter einer Wasserstoffatmosphäre von 4 bar gerührt. Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe von 1.4 g Aktivkohle und 44 ml Methanol wurde 10 min unter Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 50 ml heißem Methanol (65 °C) gewaschen, und das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Feststoff in 50 ml siedendem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 68 ml 2-Propanol (20 °C) kristallisierte das Produkt bei 20 °C innerhalb von 1 Tag. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 48 h). Man erhielt 3.51 g (13.6 mmol; 68%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 189 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 1.68–1.72 und 2.15–2.25 (m, 4 H, CCH₂CH₂N), 3.12–3.15 (m, 4 H, CCH₂CH₂N), 5.41 (s, 1 H, OH), 5.98 (s, 2 H, OCH₂O), 6.85–6.92 (m, 2 H, H-5, H-6,

C₆H₃), 6.98–6.99 (m, 1 H, H-2, C₆H₃), 9.1 (br. s, 2 H, NH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 34.4 (CCH₂CH₂N), 39.8 (CCH₂CH₂N), 68.3 (COH), 100.9 (OCH₂O), 105.5 (C-2, C₆H₃), 107.7 (C-5, C₆H₃), 117.5 (C-6, C₆H₃), 142.7 (C-1, C₆H₃), 145.9 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 147.1 (C-3 oder C-4, C₆H₃).

C ₁₂ H ₁₆ ClNO ₃ (257.7)	Ber.	C 55.93	H 6.26	N 5.43
	Gef.	C 55.7	H 6.3	N 5.3

(R)-(3-(4-Methoxyphenyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-5-yl)methylmethansulfonat (*(R)*-**19**)

Zu einem Gemisch aus 4.40 g (19.7 mmol) *(R)*-**23** und 100 ml Dichlormethan wurden unter Rühren 3.04 g (30.0 mmol) Triethylamin gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 2.49 g (21.7 mmol) Methansulfonsäurechlorid innerhalb von 3 min zugetropft und die erhaltene Reaktionsmischung 1 h bei 0 °C und weitere 3 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 400 ml Dichlormethan und 200 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und nacheinander mit 100 ml Wasser, 2 M Salzsäure (2 × 100 ml) und 100 ml einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand aus 400 ml siedendem Methanol kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 4.24 g (14.1 mmol; 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 152 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.25 (s, 3 H, SCH₃), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 3.79 (δ_A), 4.14 (δ_B), 4.45 (δ_X), 4.50 (δ_Y) und 4.96 (δ_M) (²J_{AB} = 9.2 Hz, ²J_{XY} = 11.5 Hz, ³J_{AM} = 6.3 Hz, ³J_{BM} = -9.3 Hz, ³J_{MX} = 5.5 Hz, ³J_{MY} = 2.7 Hz, 5 H, OCH_XH_YCH_MCH_AH_BN), 6.93–6.99 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₄), 7.42–7.47 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 36.8 (SCH₃), 46.3 (OCH₂CHCH₂N), 55.3 (OCH₃), 69.81 (OCH₂CHCH₂N), 69.84 (OCH₂CHCH₂N), 114.1 (C-3/C-5, C₆H₄), 120.1 (C-2/C-6, C₆H₄), 131.2 (C-1, C₆H₄), 153.9 (C=O), 155.7 (C-4, C₆H₄).

C ₁₂ H ₁₅ NO ₆ S (301.3)	Ber.	C 47.83	H 5.02	N 4.65	S 10.64
	Gef.	C 47.7	H 4.9	N 4.6	S 10.7

rac-(3-(4-Methoxyphenyl)-2-oxo-1,3-oxazolidin-5-yl)methylmethansulfonat (*rac*-**19**)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von *(R)*-**19** ausgehend von 4.15 g (18.6 mmol) *rac*-**23** dargestellt. Man erhielt 4.98 g (16.5 mmol; 89%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 129 °C. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für *(R)*-**19** angegebenen überein.

C ₁₂ H ₁₅ NO ₆ S (301.3)	Ber.	C 47.83	H 5.02	N 4.65	S 10.64
	Gef.	C 47.7	H 5.0	N 4.5	S 10.4

4-Methoxyanilin (20)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (ABCR, A10946).

(R)-3-((4-Methoxyphenyl)amino)propan-1,2-diol ((R)-21)

Methode A: Zu einer Lösung von 9.79 g (45.9 mmol) **22** in 100 ml Methanol wurden unter Rühren 3.79 g (51.2 mmol) (*S*)-Glycidol gegeben, und die erhaltene Mischung wurde 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 300 mm; Innendurchmesser, 55 mm; Kieselgel, 32–63 μ m, ICN 02826, 290 g) unter Verwendung von Essigsäureethylester/*n*-Hexan (2:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Nach Zugabe von 130 ml Ethanol und 2.40 g Palladium auf Kohle (Aldrich, 33.010-8, Degussa Typ E101 NE/W) wurde die erhaltene Reaktionsmischung 40 h bei 20 °C unter einer Wasserstoffatmosphäre von 3 bar gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C, 0.02 mbar) unterworfen. Der erhaltene Feststoff wurde aus 50 ml siedendem *n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1 (v/v)) umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 2 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 7.21 g (36.6 mmol; 80%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 67 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.82 (δ_A), 3.08 (δ_B), 3.37 (δ_C), 3.61 (δ_D), 4.55 (δ_E) und 4.70 (δ_F) (²*J*_{AB} = -12.6 Hz, ³*J*_{AD} = 7.0 Hz, ³*J*_{BD} = 4.7 Hz, ³*J*_{CD} = 5.5 Hz, ³*J*_{CE} = 5.6 Hz, ³*J*_{DF} = 5.0 Hz, 7 H, *H_EOC(H_C)₂C(OH_F)H_DCH_AH_BN*), 3.62 (s, 3 H, OCH₃), 4.9 (br. s, 1 H, NH), 6.52–6.56 (m, 2 H, *H-3/H-5*, C₆H₄), 6.67–6.71 (m, 2 H, *H-2/H-6*, C₆H₄). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO): δ = 47.3 (OCH₂CHCH₂N), 55.3 (OCH₃), 64.1 (OCH₂CHCH₂N), 70.1 (OCH₂CHCH₂N), 113.2 (*C-2/C-6*, C₆H₄), 114.6 (*C-3/C-5*, C₆H₄), 143.3 (*C-1*, C₆H₄), 150.6 (*C-4*, C₆H₄).

C ₁₀ H ₁₅ NO ₃ (197.2)	Ber.	C 60.90	H 7.67	N 7.10
	Gef.	C 60.7	H 7.6	N 7.1

Methode B: Eine Lösung von 22.2 g (300 mmol) (*S*)-Glycidol in 250 ml Methanol wurde unter Rühren bei 50 °C innerhalb von 5 h zu einer Lösung von 74.2 g (602 mmol) **20** in 250 ml Methanol getropft, und die erhaltene Mischung wurde 24 h bei 50 °C und weitere 9 h unter

Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $<110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.02 mbar (Nebenprodukt, verworfen); Ofentemperatur $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.005 mbar (Produkt)) unterworfen. Das erhaltene ölige Produkt wurde durch Kristallisation aus 770 ml siedendem *n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1 (v/v)) gereinigt (dabei wurde zunächst vom schwarzen öligen Rückstand abdekantiert, gefolgt von Abkühlen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 2 h). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff aus 660 ml siedendem *n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1 (v/v)) umkristallisiert (Abkühlen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 24 h und dann bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 2 h). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 h). Man erhielt 24.1 g (122 mmol; 41%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $67\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des nach Methode A gewonnenen Produkts überein.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (197.2)	Ber.	C 60.90	H 7.67	N 7.10
	Gef.	C 61.1	H 7.6	N 7.1

rac-3-((4-Methoxyphenyl)amino)propan-1,2-diol (*rac*-**21**)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*R*)-**21** (Methode B) ausgehend von 4.07 g (54.9 mmol) *rac*-Glycidol dargestellt. Man erhielt 4.10 g (20.8 mmol; 38%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $76\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für (*R*)-**21** angegebenen überein.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (197.2)	Ber.	C 60.90	H 7.67	N 7.10
	Gef.	C 60.8	H 7.3	N 6.9

N-Benzyl-4-methoxyanilin (**22**)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Lancaster, 11158).

(*R*)-5-(Hydroxymethyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-oxazolidin-2-on ((*R*)-**23**)

Zu einer Suspension von 14.6 g (74.0 mmol) (*R*)-**21** in 100 ml Toluol wurden nacheinander unter Rühren bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 415 mg (3.70 mmol) Kalium-*t*-butoxid sowie 17.5 g (148 mmol) Diethylcarbonat gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand aus 310 ml siedendem Ethanol kristallisiert (Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Das Produkt wurde durch Filtration isoliert, mit 20 ml kaltem Ethanol ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h). Man erhielt 14.5 g (65.0 mmol; 88%) eines

farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 164 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.55 (δ_A), 3.65 (δ_B), 3.78 (δ_C), 4.03 (δ_D), 4.65 (δ_E) und 5.19 (δ_F) (²J_{AB} = 12.3 Hz, ²J_{CD} = 8.8 Hz, ³J_{AE} = 4.2 Hz, ³J_{AF} = 5.8 Hz, ³J_{BE} = 3.5 Hz, ³J_{BF} = 5.6 Hz, ³J_{CE} = 6.4 Hz, ³J_{DE} = -9.1 Hz, 6 H, H_FOCH_AH_BCH_ECH_CH_DN), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 6.92–6.96 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₄), 7.44–7.48 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO): δ = 46.4 (OCH₂CHCH₂N), 55.2 (OCH₃), 61.7 (OCH₂CHCH₂N), 73.0 (OCH₂CHCH₂N), 114.0 (C-3/C-5, C₆H₄), 119.7 (C-2/C-6, C₆H₄), 131.8 (C-1, C₆H₄), 154.6 (C=O), 155.4 (C-4, C₆H₄).

C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ (223.2)	Ber.	C 59.19	H 5.87	N 6.27
	Gef.	C 59.0	H 5.8	N 6.2

rac-5-(Hydroxymethyl)-3-(4-methoxyphenyl)-1,3-oxazolidin-2-on (*rac*-**23**)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*R*)-**23** ausgehend von 4.00 g (20.3 mmol) *rac*-**21** dargestellt. Man erhielt 4.35 g (19.5 mmol; 96%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 139–140 °C. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für (*R*)-**23** angegebenen überein.

C ₁₁ H ₁₃ NO ₄ (223.2)	Ber.	C 59.19	H 5.87	N 6.27
	Gef.	C 59.0	H 5.8	N 6.1

Tetramethoxysilan (**24**)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Fluka, 87680).

Dimethoxybis(3,4-methylenedioxyphenyl)silan (**25**)

Ein Gemisch aus 2.80 g (115 mmol) Magnesiumspänen und 100 mg (394 μmol I₂) Iod wurde 30 min auf 80 °C erwärmt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit 15 ml THF überschichtet. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 21.0 g (104 mmol) 1-Brom-3,4-methylenedioxybenzol in 60 ml THF so zugetropft, dass das Lösungsmittel ständig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung noch 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die so erhaltene Suspension wurde nach Abkühlen auf 20 °C innerhalb von 40 min zu einer Lösung von 7.95 g (52.2 mmol) **24** in 85 ml THF getropft, und das resultierende Gemisch wurde 15 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und 1 l Wasser sowie 1 l Diethylether wurden nacheinander zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 300 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 180 °C, 0.01 mbar) unterworfen und

der erhaltene Feststoff aus 12 ml siedendem Diethylether umkristallisiert (Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 9 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h). Man erhielt 6.18 g (18.6 mmol; 36%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.57$ (s, 6 H, OCH_3), 5.95 (s, 4 H, OCH_2O), 6.86 (dd, 2 H, $H-5$, C_6H_3), 7.05 (dd, 2 H, $H-2$, C_6H_3) und 7.12 (dd, 2 H, $H-6$, C_6H_3) ($^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.5\text{ Hz}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 51.0$ (OCH_3), 101.3 (OCH_2O), 108.9 ($C-5$, C_6H_3), 114.1 ($C-2$, C_6H_3), 125.8 ($C-1$, C_6H_3), 129.7 ($C-6$, C_6H_3), 147.9 ($C-3$ oder $C-4$, C_6H_3), 149.9 ($C-3$ oder $C-4$, C_6H_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -29.2$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Si}$ (332.4)	Ber.	C 57.82	H 4.85
	Gef.	C 57.8	H 4.9

Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)divinylsilan (26)

Methode A: Zu einer Lösung von 17.0 g (51.1 mmol) **25** in 200 ml Diethylether wurden unter Rühren bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 2 h 67 ml einer 1.7 M Lösung von Vinylmagnesiumchlorid in THF (114 mmol $\text{CH}_2=\text{CHMgCl}$) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether ($2 \times 250\text{ ml}$) nachgewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, und der dabei ausgefallene Niederschlag wurde ebenfalls durch Filtration abgetrennt und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.02 mbar) unterworfen. Der erhaltene Feststoff wurde aus 13 ml siedendem Aceton umkristallisiert (Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 5 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h). Man erhielt 11.8 g (36.4 mmol; 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $70\text{--}71\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 5.79$ (δ_{A}), 6.25 (δ_{B}) und 6.45 (δ_{G}) ($^2J_{\text{AB}} = 4.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{AG,trans}} = 20.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{BG,cis}} = 14.6\text{ Hz}$, 6 H, $\text{SiCH}_G\text{CH}_A\text{H}_B$), 5.94 (s, 4 H, OCH_2O), 6.86 (dd, 2 H, $H-5$, C_6H_3), 6.95 (dd, 2 H, $H-2$, C_6H_3) und 7.01 (dd, 2 H, $H-6$, C_6H_3) ($^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.5\text{ Hz}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 101.2$ (OCH_2O), 108.9 ($C-5$, C_6H_3), 114.8 ($C-2$, C_6H_3), 127.5 ($C-1$, C_6H_3), 130.1 ($C-6$, C_6H_3), 134.4 (CHCH_2), 136.6 (CHCH_2), 147.9 ($C-3$ oder $C-4$, C_6H_3), 149.3 ($C-3$ oder $C-4$, C_6H_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -19.8$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Si}$ (324.4)	Ber.	C 66.64	H 4.97
	Gef.	C 66.4	H 5.1

Methode B: Ein Gemisch aus 13.3 g (547 mmol) Magnesiumspänen und 350 mg (1.38 mmol I₂) Iod wurde 30 min auf 80 °C erwärmt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit 20 ml THF überschichtet. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 100 g (497 mmol) 1-Brom-3,4-methyendioxybenzol in 250 ml THF so zugetropft, dass das Lösungsmittel ständig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung noch 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die so erhaltene Suspension wurde nach Abkühlen auf 20 °C innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 37.8 g (248 mmol) **24** in 400 ml THF getropft und das resultierende Gemisch 15 h bei 20 °C gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurden unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 3.5 h 310 ml einer 1.7 M Lösung von Vinylmagnesiumchlorid in THF (527 mmol CH₂=CHMgCl) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 18 h bei 20 °C gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, und es wurde mit 10 ml Wasser bei 20 °C versetzt, um überschüssiges Grignard-Reagenz zu zerstören. Das organische Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und 1 l Wasser sowie 2 l Diethylether wurden nacheinander zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 250 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur <130 °C, 0.2 mbar (Nebenprodukt, verworfen); Ofentemperatur 160 °C, 0.02 mbar (Produkt)) unterworfen und der erhaltene Feststoff aus 40 ml siedendem Aceton umkristallisiert (Abkühlen auf -20 °C und Kristallisation innerhalb von 5 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 38.2 g (118 mmol; 47%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 70–71 °C. Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des nach Methode A gewonnenen Produkts überein.

C ₁₈ H ₁₆ O ₄ Si (324.4)	Ber.	C 66.64	H 4.97
	Gef.	C 66.4	H 5.0

Bis(2-hydroxyethyl)bis(3,4-methyendioxyphenyl)silan (27)

Zu einer Lösung von 48.7 g (150 mmol) **26** in 220 ml THF wurden unter Rühren bei 20 °C 54.9 g (450 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan gegeben, und die erhaltene Lösung wurde 44 h bei 20 °C gerührt. Nach tropfenweiser Zugabe von 30 ml Wasser innerhalb von 30 min bei 20 °C wurde 20 min bei 20 °C gerührt. Danach wurden 120 ml einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung innerhalb von 45 min bei 20 °C zugetropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde weitere 20 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wurden 120 ml einer 30%igen wässrigen

Wasserstoffperoxid-Lösung bei 0 °C innerhalb von 1 h zugetropft, und es wurde weitere 20 min bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde 4.5 h unter Rückfluss erhitzt und danach 15 h bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit der wässrigen Phase vereinigt und mit Dichlormethan (4 × 400 ml) extrahiert, wonach die wässrige Phase verworfen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Nebenprodukt Cyclooctan-1,5-diol wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130 °C, 0.03 mbar) abgetrennt und der Rückstand aus 550 ml siedendem *n*-Hexan/ Essigsäureethylester/Ethanol (10:10:1 (v/v/v)) kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 2 Tagen). Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 20 h). Man erhielt 37.5 g (104 mmol; 69%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 106 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4 H, SiCH₂C), 2.1 (br. s, 2 H, OH), 3.77 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4 H, CCH₂O), 5.92 (s, 4 H, OCH₂O), 6.82 (dd, 2 H, H-5, C₆H₃), 6.91 (dd, 2 H, H-2, C₆H₃) und 6.96 (dd, 2 H, H-6, C₆H₃) (³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ⁵J_{HH} = 0.5 Hz). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 18.4 (SiCH₂C), 59.3 (CCH₂O), 100.7 (OCH₂O), 108.8 (C-5, C₆H₃), 113.8 (C-2, C₆H₃), 127.8 (C-1, C₆H₃), 128.9 (C-6, C₆H₃), 147.5 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 148.8 (C-3 oder C-4, C₆H₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -8.9.

C ₁₈ H ₂₀ O ₆ Si (360.4)	Ber.	C 59.98	H 5.59
	Gef.	C 60.0	H 5.6

Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (28)

Zu einer Lösung von 3.46 g (9.60 mmol) **27** in 50 ml Dichlormethan wurden nacheinander unter Rühren 4.04 g (21.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid sowie 2.15 g (21.2 mmol) Triethylamin gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 15 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser und 50 ml Dichlormethan wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 320 mm; Innendurchmesser, 55 mm; Kieselgel, 32–63 μm, ICN 02826, 310 g) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die erhaltene hochviskose Masse wurde aus 75 ml siedendem *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1 (v/v)) kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 15 h gefolgt von 3 Tagen bei

–20 °C). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 4.50 g (6.73 mmol; 70%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 93 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.48 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, ²J_{AA'} = 10.1 Hz, ²J_{XX'} = 14.2 Hz, ³J_{AX} = ³J_{A'X'} = 11.1 Hz, ³J_{A'X} = ³J_{AX'} = 5.7 Hz, 4 H, SiCH₂C), 2.44 (s, 6 H, CCH₃), 4.05 (XX'-Teil eines AA'XX'-Systems, 4 H, CCH₂O), 5.96 (s, 4 H, OCH₂O), 6.71–6.72 und 6.78–6.82 (m, 6 H, H-2/H-5/H-6, C₆H₃), 7.31–7.35 (m, 4 H, H-3/H-5, C₆H₄), 7.65–7.68 (m, 4 H, H-2/H-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.3 (SiCH₂C), 21.7 (CCH₃), 68.7 (CCH₂O), 101.4 (OCH₂O), 109.2, 113.8 und 129.3 (C-2/C-5/C-6, C₆H₃), 125.4 (C-1, C₆H₃), 128.0 (C-2/C-6, C₆H₄), 130.2 (C-3/C-5, C₆H₄), 133.5 (C-1, C₆H₄), 145.3 (C-4, C₆H₄), 148.2 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 149.8 (C-3 oder C-4, C₆H₃). — ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = –10.1.

C ₃₂ H ₃₂ O ₁₀ S ₂ Si (668.8)	Ber.	C 57.47	H 4.82	S 9.59
	Gef.	C 57.3	H 4.8	S 9.6

1-Benzyl-4,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin (29)

Methode A: Zu einer Lösung von 4.40 g (6.58 mmol) **28** in 65 ml Acetonitril wurden nacheinander unter Rühren bei 20 °C 7.05 g (65.8 mmol) Benzylamin sowie 1.33 g (13.1 mmol) Triethylamin gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 21 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 130 ml Diethylether und 80 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das überschüssige Benzylamin wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130 °C, 0.001 mbar) entfernt und der Rückstand aus 5 ml siedendem Acetonitril kristallisiert (Abkühlen auf 4 °C und Kristallisation innerhalb von 6 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 30 h). Man erhielt 2.02 g (4.68 mmol; 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 91 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.24–1.32 (m, 4 H, SiCH₂C), 2.72–2.80 (m, 4 H, CCH₂N), 3.55 (s, 2 H, NCH₂C₆H₅), 5.94 (s, 4 H, OCH₂O), 6.86 (dd, 2 H, H-5, C₆H₃), 6.97 (dd, 2 H, H-2, C₆H₃) und 7.03 (dd, 2 H, H-6, C₆H₃) (³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ⁵J_{HH} = 0.5 Hz), 7.20–7.36 (m, 5 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.1 (SiCH₂C), 52.6 (CCH₂N), 62.9 (NCH₂C₆H₅), 101.2 (OCH₂O), 109.0 (C-5, C₆H₃), 114.0 (C-2, C₆H₃), 127.1 (C-4, C₆H₃), 128.5 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₃), 129.0 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₃), 129.1 (C-6, C₆H₃), 129.3 (C-1, C₆H₃), 140.2 (C-1,

C_6H_5), 147.9 (*C*-3 oder *C*-4, C_6H_3), 149.1 (*C*-3 oder *C*-4, C_6H_3). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -14.3$.

$C_{25}H_{25}NO_4Si$ (431.6)	Ber.	C 69.58	H 5.84	N 3.25
	Gef.	C 69.7	H 5.8	N 3.2

Methode B: Zu einer Lösung von 82.7 g (229 mmol) **27** in 1.24 l Dichlormethan wurden nacheinander unter Rühren 91.8 g (482 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid sowie 51.1 g (505 mmol) Triethylamin gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 40 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 900 ml Wasser und 500 ml Dichlormethan wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 450 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 1 h) und anschließend in 1 l Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 244 g (2.28 mol) Benzylamin und 46.3 g (458 mmol) Triethylamin wurde die erhaltene Reaktionsmischung 4 Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und 2.4 l Diethylether sowie 1.2 l Wasser wurden nacheinander zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 600 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das überschüssige Benzylamin wurde durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus 400 ml siedendem Acetonitril kristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 2 Tagen). Der Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit 70 ml kaltem Acetonitril (–20 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 4 h). Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus 260 ml siedendem Acetonitril weiter aufgereinigt (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 1 Tag), durch Filtration isoliert, mit 80 ml kaltem Acetonitril (–20 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 4 h). Man erhielt 58.2 g (135 mmol; 59 %) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 91 °C. Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des nach Methode A gewonnenen Produkts überein.

$C_{25}H_{25}NO_4Si$ (431.6)	Ber.	C 69.58	H 5.84	N 3.25
	Gef.	C 69.6	H 5.9	N 3.3

4,4-Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (30)

Zu einer Lösung von 17.7 g (41.0 mmol) **29** in 300 ml Dichlormethan wurden unter Rühren bei

0 °C innerhalb von 5 min 7.26 g (50.8 mmol) 1-Chlorethylchlorformiat getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde innerhalb von 20 min auf 20 °C erwärmt und anschließend 80 min unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 30 min) und anschließend in 180 ml Methanol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt und der dabei ausgefallene Feststoff durch weitere portionsweise Zugabe von insgesamt 450 ml Methanol unter Rückfluss wieder in Lösung gebracht. Das Produkt wurde aus dieser Lösung kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 24 h gefolgt von 6 Tagen bei –20 °C) und durch Filtration isoliert. Man erhielt 13.1 g (34.7 mmol; 85%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 262 °C (Zers.). — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 1.50–1.60 (m, 4 H, SiCH₂C), 3.11–3.21 (m, 4 H, CCH₂N), 6.01 (s, 4 H, OCH₂O), 6.96–7.00 (m, 2 H, H-5, C₆H₃), 7.00–7.04 (m, 2 H, H-6, C₆H₃), 7.122–7.124 (m, 2 H, H-2, C₆H₃), 9.2 (br. s, 2 H, NH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.3 (SiCH₂C), 43.4 (CCH₂N), 100.8 (OCH₂O), 108.9 (C-5, C₆H₃), 113.4 (C-2, C₆H₃), 125.9 (C-1, C₆H₃), 128.8 (C-6, C₆H₃), 147.5 (C-3 oder C-4, C₆H₃), 149.0 (C-3 oder C-4, C₆H₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]DMSO): δ = –16.0.

C ₁₈ H ₂₀ ClNO ₄ Si (377.9)	Ber.	C 57.21	H 5.33	N 3.71
	Gef.	C 57.5	H 5.4	N 3.6

(S)-3-(4-Methoxyphenyl)-5-(4,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin-1-yl)methyl-1,3-oxazolidin-2-on ((*S*)-**31**)

Zu einem Gemisch aus 12.8 g (33.9 mmol) **30** in 270 ml Acetonitril wurden nacheinander 10.2 g (33.9 mmol) (*R*)-**19**, 10.8 g (78.1 mmol) Kaliumcarbonat sowie 730 mg (4.40 mmol) Kaliumiodid gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 660 ml Dichlormethan und 440 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 440 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wurde aus 1.25 l siedendem Ethanol kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 1 Tag gefolgt von weiteren 3 Tagen bei –20 °C). Der Feststoff wurde durch Filtration isoliert, mit Ethanol (3 × 10 ml) gewaschen und mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 390 mm; Innendurchmesser, 80 mm; Aluminiumoxid (aktiv., neutral, Typ 507C, Brockmann I (Stand.), Partikelgröße ~150 mesh, durchschnittl. Korngröße 58 Å; Aldrich, 19,977-4), 2.30 kg, deaktiviert mit 6% Wasser) unter

Verwendung von Dichlormethan/*n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1:1 (v/v/v)) als Eluens gereinigt. Der erhaltene Feststoff wurde abschließend aus 1.25 l siedendem Ethanol/Dichlormethan (24:1 (v/v)) umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 3 Tagen gefolgt von 9 Tagen bei -20 °C). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 9.29 g (17.0 mmol; 50%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 152 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.22–1.33 (m, 4 H, SiCH₂C), 2.70 (δ_A), 2.85 (δ_B), 3.76 (δ_X), 4.01 (δ_Y) und 4.68 (δ_M) (²J_{AB} = 13.6 Hz, ²J_{XY} = 8.8 Hz, ³J_{AM} = 6.0 Hz, ³J_{BM} = 5.5 Hz, ³J_{MX} = 6.6 Hz, ³J_{MY} = -8.6 Hz, 5 H, NCH_AH_BCH_MCH_XH_YNC(O)), 2.86–2.96 (m, 4 H, SiCH₂CH₂N), 3.79 (s, 3 H, OCH₃), 5.94 (s, 4 H, OCH₂O), 6.85 (dd, 2 H, *H*-5, C₆H₃), 6.95 (dd, 2 H, *H*-2, C₆H₃) und 7.00 (dd, 2 H, *H*-6, C₆H₃) (³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, ⁵J_{HH} = 0.5 Hz), 6.89–6.93 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄), 7.42–7.47 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 11.9 (SiCH₂C), 49.7 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 53.6 (SiCH₂CH₂N), 55.8 (OCH₃), 60.8 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 71.8 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 101.2 (OCH₂O), 109.0 (*C*-5, C₆H₃), 113.9 (*C*-2, C₆H₃), 114.4 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄), 120.4 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄), 128.9 (*C*-1, C₆H₃), 129.1 (*C*-6, C₆H₃), 132.2 (*C*-1, C₆H₄), 148.0 (*C*-3 oder *C*-4, C₆H₃), 149.2 (*C*-3 oder *C*-4, C₆H₃), 155.3 (C=O), 156.6 (*C*-4, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -15.0.

C ₂₉ H ₃₀ N ₂ O ₇ Si (546.7)	Ber.	C 63.72	H 5.53	N 5.12
	Gef.	C 63.8	H 5.5	N 5.1

rac-3-(4-Methoxyphenyl)-5-(4,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin-1-yl)methyl-1,3-oxazolidin-2-on (*rac*-**31**)

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**31** ausgehend von 2.23 g (7.40 mmol) *rac*-**19** dargestellt. Man erhielt 2.44 g (4.46 mmol; 60%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 141–142 °C. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für (*S*)-**31** angegebenen überein.

C ₂₉ H ₃₀ N ₂ O ₇ Si (546.7)	Ber.	C 63.72	H 5.53	N 5.12
	Gef.	C 63.7	H 5.5	N 5.0

(*S,S*)-*Si,Si'*-Oxybis(3-(4-methoxyphenyl)-5-(4-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-silapiperidin-1-yl)methyl-1,3-oxazolidin-2-on) ((*S,S*)-**32**)

Eine Lösung von 317 mg (580 μmol) (*S*)-**31** in 1.54 g (13.5 mmol) Trifluoressigsäure wurde 20 h bei 0 °C gerührt. Die überschüssige Trifluoressigsäure wurde bei 0 °C unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 0 °C, 30 min).

Nacheinander wurden bei 0 °C 15 ml Acetonitril/Wasser (4:1 (v/v)) und 1.6 ml einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben, und die erhaltene Lösung wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 10 ml Essigsäureethylester und 5 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (2 × 10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Flüssigkeitschromatographie (HPLC) gereinigt. Die Bedingungen waren dabei die folgenden: Gerät und Säule, s. Kap. 10.1.1; Injektionsvolumen, 40 µl einer Lösung von 330 mg des Rohprodukts in 8.0 ml Acetonitril; Probenschleife, 200 µl; Flussrate, 4.0 ml/min; Lösungsmittel, Wasser/Acetonitril (1:1 (v/v)) mit einer Zunahme von 2% Acetonitril/min. Die erhaltenen Fraktionen (Nebenprodukt, erste Fraktionen; (*S,S*)-**32**, folgende Fraktionen) wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 31.0 mg (35.8 µmol; 12%) eines farblosen Feststoffs, der bei 20 °C kristallisierte; Smp. 105–106 °C (Zers.). — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.92–1.12 (m, 8 H, SiCH₂C), 2.65–2.86 (m, 4 H, NCH₂CHCH₂NC(O)), 2.86–2.90 (m, 8 H, SiCH₂CH₂N), 3.72–4.03 (m, 10 H, NCH₂CHCH₂NC(O), OCH₃), 4.61–4.70 (m, 2 H, NCH₂CHCH₂NC(O)), 5.94 (s, 4 H, OCH₂O), 6.85 (dd, 2 H, *H*-5, C₆H₃), 6.95 (dd, 2 H, *H*-2, C₆H₃) und 7.02 (dd, 2 H, *H*-6, C₆H₃) (³*J*_{HH} = 7.6 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.1 Hz, ⁵*J*_{HH} = 0.4 Hz), 6.88–6.94 (m, 4 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄), 7.41–7.47 (m, 4 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.0 (SiCH₂C), 49.6 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 53.5 (SiCH₂CH₂N), 55.7 (OCH₃), 60.5 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 71.8 (NCH₂CHCH₂NC(O)), 101.2 (OCH₂O), 108.9 (*C*-5, C₆H₃), 112.9 (*C*-2, C₆H₃), 114.4 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄), 120.3 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄), 128.1 (*C*-6, C₆H₃), 130.2 (*C*-1, C₆H₃), 132.2 (*C*-1, C₆H₄), 147.8 (*C*-3 oder *C*-4, C₆H₃), 149.4 (*C*-3 oder *C*-4, C₆H₃), 155.2 (C=O), 156.5 (*C*-4, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.0.

Spezifische optische Drehung (DMSO, *c* = 0.10): (–)-(*S,S*)-**32**: [α]_D²⁰ = -34.0.

C ₄₄ H ₅₀ N ₄ O ₁₁ Si ₂ (867.1)	Ber.	C 60.95	H 5.81	N 6.46
	Gef.	C 60.6	H 5.8	N 6.1

Tetrachlorsilan (33)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich, 215120).

(2-Chlorethyl)tris(chlormethyl)silan (34)

(i) Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **5** isoliert. (ii) Umsetzung von **5**

mit (Chlormethyl)lithium: 177 μl einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (443 μmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 1 min zu einer Lösung von 100 mg (442 μmol) **5** und 63 mg (487 μmol) Bromchlormethan in 5 ml THF getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und die Reaktionsmischung anschließend innerhalb von 17 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Anschließende Analyse der Reaktionsmischung mittels GC/EI-MS zeigte eine ca. 1:1 Mischung aus nicht umgesetztem **5** und Verbindung **34** (Vergleich der in diesem Versuch ermittelten GC/EI-MS-Daten mit Proben von **5** und **34**).

Tetrakis(acetylthiomethyl)silan (35)

Zu einer Suspension von 15.6 g (137 mmol) Kaliumthioacetat in 150 ml THF wurden 5.15 g (22.8 mmol) **5** gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 19 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 150 ml Diethylether und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($2 \times 50\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 600 mm; Innendurchmesser, 55 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826, 580 g) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (4:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Zu dem erhaltenen gelblichen Öl wurden 2.0 g Aktivkohle sowie 300 ml *n*-Hexan gegeben, und das Gemisch wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde der Feststoff durch Filtration abgetrennt. Dieser Reinigungsschritt wurde mit weiteren 1.0 g Aktivkohle entsprechend obigen Angaben wiederholt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhielt man 7.00 g (18.2 mmol; 80%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.24$ (s, 8 H, CH_2), 2.32 (s, 12 H, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.5$ (CH_2), 30.1 (CH_3), 195.3 ($\text{C}=\text{O}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.4$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_4\text{Si}$ (384.6)	Ber.	C 37.47	H 5.24
	Gef.	C 37.4	H 5.2

Tetrakis(acetoxymethyl)silan (36)

Zu einer Lösung von 2.70 g (11.9 mmol) **5** in 40 ml DMF wurden 5.88 g (71.7 mmol) Natriumacetat gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 100 ml Diethylether und 50 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit

Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130 °C, 0.05 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.96 g (9.24 mmol; 77%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.99 (s, 12 H, CH₃), 3.88 (s, 8 H, CH₂). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 20.4 (CH₃), 53.9 (CH₂), 172.0 (C=O). — ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CDCl₃): δ = -11.8.

C ₁₂ H ₂₀ O ₈ Si (320.4)	Ber.	C 44.99	H 6.29
	Gef.	C 44.7	H 6.1

Tetrakis(azidomethyl)silan (38)

Zu einem Gemisch aus 184 mg (814 μmol) **5** in 2 ml Sulfolan wurden 318 mg (4.89 mmol) Natriumazid gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 3 Tage bei 55 °C gerührt. Die Mischung wurde auf 20 °C abgekühlt und in ein Gemisch aus 30 ml Diethylether, 20 ml Wasser und 200 mg (1.89 mmol) Natriumcarbonat gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 10 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde bei 20 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 280 mm; Innendurchmesser, 35 mm; Kieselgel, 32–63 μm, ICN 02826, 100 g) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (7:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde bei 20 °C unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 119 mg (472 μmol; 58 %) einer farblosen explosiven Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.18 (s, CH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 35.4 (CH₂). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -130.3 (CH₂NN). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -2.2.

2,2-Bis(hydroxymethyl)propan-1,3-diol (39)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich, 23,624-1).

n-Octanal (40)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich, O560-8).

Trichlor(n-hexyl)silan (41)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (ABCR, SIH6167.0).

Tris(chlormethyl)(n-hexyl)silan (42)

113 ml einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (283 mmol *n*-BuLi) wurden unter Rühren bei $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 7 h zu einer Lösung von 19.8 g (90.2 mmol) **41** und 52.4 g (405 mmol) Bromchlormethan in 150 ml THF getropft (die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor dem Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und die Reaktionsmischung anschließend innerhalb von 12 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Diethylether ($2 \times 150\text{ ml}$) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach Zugabe von 150 ml Diethylether und 60 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($2 \times 50\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde im Vakuum fraktionierend über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhielt 15.6 g (59.6 mmol; 66%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. $81\text{ }^{\circ}\text{C}/0.06\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85\text{--}0.95$ (m, 5 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.24\text{--}1.46$ (m, 8 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.02 (s, 6 H, SiCH_2Cl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.7$ (C-1, C_6H_{13}), 14.1 (C-6, C_6H_{13}), 22.5 (C-5, C_6H_{13}), 22.9 (C-2, C_6H_{13}), 24.6 (SiCH_2Cl), 31.3 (C-4, C_6H_{13}), 33.0 (C-3, C_6H_{13}). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.9$.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{Si}$ (261.7)	Ber.	C 41.31	H 7.32
	Gef.	C 41.6	H 7.2

Tris(acetoxymethyl)(n-hexyl)silan (43)

Zu einem Gemisch aus 6.68 g (81.4 mmol) Natriumacetat und 65 ml DMF wurden 4.73 g (18.1 mmol) **42** gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 5 h bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 200 ml Diethylether und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($2 \times 100\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen

wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 140 °C, 0.03 mbar) unterworfen. Man erhielt 3.77 g (11.3 mmol; 63%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.70–0.76 (m, 2 H, SiCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.81–0.86 (m, 3 H, SiCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.21–1.33 (m, 8 H, SiCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.00 (s, 9 H, C(O)CH₃), 3.89 (s, 6 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.2 (C-1, C₆H₁₃), 14.0 (C-6, C₆H₁₃), 20.6 (C(O)CH₃), 22.4 (C-5, C₆H₁₃), 22.9 (C-2, C₆H₁₃), 31.3 (C-4, C₆H₁₃), 33.0 (C-3, C₆H₁₃), 52.7 (SiCH₂O), 171.5 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –4.6.

C ₁₅ H ₂₈ O ₆ Si (332.5)	Ber.	C 54.19	H 8.49
	Gef.	C 54.2	H 8.2

(S)-4-Methylleucin (*(S)*-44)

Diese Verbindung wurde von der Firma Degussa zur Verfügung gestellt.

(S)-*N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-4-methylleucin (*(S)*-45)⁵²

Zu einer Lösung von 3.00 g (20.7 mmol) *(S)*-44 in 8 ml Wasser und 17 ml 1,4-Dioxan wurden 43 ml einer 1 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung bei 0 °C innerhalb von 5 min getropft. Anschließend wurden 9.30 g (42.6 mmol) Di-*t*-butyldicarbonat zugegeben und die erhaltene Reaktionsmischung 10 min bei 0 °C und weitere 24 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit *n*-Pentan (2 × 150 ml) gewaschen, und die vereinigten Waschlösungen wurden mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3 × 75 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten wässrigen Lösungen (Reaktionsmischung plus wässrige Extrakte) wurden auf 0 °C gekühlt, mit 340 ml einer 1 M wässrigen Kaliumhydrogensulfat-Lösung auf einen pH-Wert von 1 eingestellt, mit Diethylether (3 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml einer gesättigten wässrigen Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus 19 ml siedendem Diethylether kristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 3 Tagen). Die Mutterlauge wurde mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 1.99 g Produkt. Das Lösungsmittel der Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck entfernt, und durch zwei weitere Kristallisationen aus 5 bzw. 2 ml siedendem Diethylether konnten weitere 2.50 g Produkt erhalten werden. Man erhielt insgesamt 4.49 g (18.3 mmol; 89%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 101 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO, 60 °C): δ = 0.90 (s, 9 H, NCHCH₂CCH₃), 1.37

(s, 9 H, OCCH₃), 1.50–1.62 (m, 2 H, NCHCH₂CCH₃), 3.90–4.02 (m, 1 H, NCHCH₂CCH₃), 6.65–6.95 (m, 1 H, NH), 12.15 (s, C(O)OH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO, 60 °C): δ = 28.0 (OCCH₃), 29.1 (NCHCH₂CCH₃), 29.9 (NCHCH₂CCH₃), 44.0 (NCHCH₂CCH₃), 50.7 (NCHCH₂CCH₃), 77.7 (OCCH₃), 154.9 (C(O)N), 174.5 (C(O)O).

C ₁₂ H ₂₃ NO ₄ (245.3)	Ber.	C 58.75	H 9.45	N 5.71
	Gef.	C 58.7	H 9.3	N 5.6

(S)-*N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-*N*,4-dimethyllleucinmethylester ((*S*)-**46**)⁵²

Zu einer Lösung von 4.24 g (17.3 mmol) (*S*)-**45** in 150 ml DMF wurden 19.6 g (138 mmol) Methyljodid und anschließend 16.0 g (69.0 mmol) Silber(I)oxid gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 48 h bei 45–50 °C gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Diethylether (3 × 40 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert, und die Extrakte wurden filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 90 °C, 0.02 mbar) unterworfen. Man erhielt 3.43 g (12.5 mmol; 73%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₈]Toluol, 90 °C): δ = 0.91 (s, 9 H, NCHCH₂CCH₃), 1.40 (s, 9 H, OCCH₃), 1.57 (δ_A), 1.89 (δ_B) und 4.90 (δ_X) (²J_{AB} = 14.6 Hz, ³J_{AX} = 8.8 Hz, ³J_{BX} = 3.9 Hz, NCH_XCH_AH_BCCH₃), 2.75 (s, 3 H, NCH₃), 3.34 (s, 3 H, OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]Toluol, 90 °C): δ = 28.7 (OCCH₃), 29.7 (NCHCH₂CCH₃), 30.6 (NCHCH₂CCH₃), 31.2 (NCH₃), 42.6 (NCHCH₂CCH₃), 51.4 (OCH₃), 56.7 (NCHCH₂CCH₃), 79.8 (OCCH₃), 155.7 (C(O)N), 172.7 (C(O)O).

C ₁₄ H ₂₇ NO ₄ (273.4)	Ber.	C 61.51	H 9.96	N 5.12
	Gef.	C 61.7	H 9.9	N 5.4

(S)-*N*-(*t*-Butoxycarbonyl)-*N*,4-dimethyllleucin ((*S*)-**47**)⁵²

Zu einer Lösung von 3.31 g (12.1 mmol) (*S*)-**46** in 42 ml Ethanol wurden 13 ml einer 1 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung gegeben, und die erhaltene Mischung wurde 22 h bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 13 ml eingengt und mit 40 ml Wasser versetzt, wonach durch Zugabe von 5 ml 2 M Salzsäure ein pH-Wert von ≤3 eingestellt wurde. Die wässrige Lösung wurde mit Essigsäureethylester (4 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt

im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 3.05 g (11.8 mmol; 97%) eines NMR-spektroskopisch reinen farblosen Feststoffs. Eine weiter aufgereinigte Probe konnte erhalten werden, indem man 277 mg (1.07 mmol) (*S*)-**47** in 1.0 ml Diethylether bei 20 °C löste und anschließend bei –20 °C innerhalb von 3 Wochen kristallisierte. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 258 mg (995 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 66 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₈]Toluol, 90 °C): δ = 0.89 (s, 9 H, NCHCH₂CCH₃), 1.39 (s, 9 H, OCCH₃), 1.55–1.61 und 1.86–1.90 (m, 2 H, NCHCH₂CCH₃), 2.73 (s, 3 H, NCH₃), 4.75–5.10 (m, 1 H, NCHCH₂CCH₃), 9.9 (br. s, 1 H, C(O)OH). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₈]Toluol, 90 °C): δ = 28.6 (OCCH₃), 29.6 (NCHCH₂CCH₃), 30.5 (NCHCH₂CCH₃), 31.4 (NCH₃), 42.2 (NCHCH₂CCH₃), 56.8 (NCHCH₂CCH₃), 80.3 (OCCH₃), 156.0 (C(O)N), 177.2 (C(O)O).

C ₁₃ H ₂₅ NO ₄ (259.3)	Ber.	C 60.21	H 9.72	N 5.40
	Gef.	C 60.1	H 9.6	N 5.4

4,4-Bis(4-fluorphenyl)butylamin (48)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [53] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [53] angegebenen Werten überein.

(3-Aminopropyl)bis(4-fluorphenyl)(methyl)silan (49)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [53] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [53] angegebenen Werten überein.

*(R)-N-(*t*-Butoxycarbonyl)-β-(trimethylsilyl)alanin ((R)-50)⁵²*

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**45** ausgehend von 87 ml 1 M wässriger Natriumhydroxid-Lösung, 6.49 g (40.2 mmol) (*R*)-**2**, 17.7 g (81.1 mmol) Di-*t*-butyldicarbonat, 18 ml Wasser und 32 ml 1,4-Dioxan dargestellt. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 10.0 g (38.3 mmol; 95%) eines NMR-spektroskopisch reinen farblosen Feststoffs. Eine weiter aufgereinigte Probe konnte erhalten werden, indem man 317 mg (1.21 mmol) (*R*)-**50** in 0.5 ml siedendem Acetonitril löste und anschließend bei –20 °C innerhalb von 3 Wochen kristallisierte. Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 267 mg (1.02 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 65 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, [D₆]DMSO, 60 °C): δ = 0.01 (s, 9 H, SiCH₃), 0.95–0.97 (m, 2 H, NCHCH₂Si), 1.37 (s,

9 H, CCH₃), 3.95–3.96 (m, 1 H, NCHCH₂Si), 6.7 (br. s, 1 H, NH), 12.14 (s, 1 H, C(O)OH). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]DMSO, 60 °C): δ = −1.5 (SiCH₃), 19.3 (NCHCH₂Si), 28.0 (CCH₃), 50.0 (NCHCH₂Si), 77.7 (CCH₃), 154.7 (C(O)N), 174.8 (C(O)O). — ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, [D₆]DMSO, 60 °C): δ = 1.1.

C ₁₁ H ₂₃ NO ₄ Si (261.4)	Ber.	C 50.54	H 8.87	N 5.36
	Gef.	C 50.6	H 8.6	N 5.3

*rac-N-(t-Butoxycarbonyl)-β-(trimethylsilyl)alanin (rac-50)*⁵²

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**45** ausgehend von 113 ml 1 M wässriger Natriumhydroxid-Lösung, 8.44 g (52.3 mmol) (*R*)-**2**, 23.0 g (105 mmol) Di-*t*-butyldicarbonat, 23 ml Wasser und 42 ml 1,4-Dioxan dargestellt. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 14 ml siedendem Aceton umkristallisiert (Abkühlen auf −20 °C und Kristallisation innerhalb von 1 Tag). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 11.6 g (44.4 mmol; 85%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 123 °C. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für (*R*)-**50** angegebenen überein.

C ₁₁ H ₂₃ NO ₄ Si (261.4)	Ber.	C 50.54	H 8.87	N 5.36
	Gef.	C 50.4	H 8.6	N 5.3

*(R)-N-(t-Butoxycarbonyl)-N-methyl-β-(trimethylsilyl)alaninmethylester ((R)-51)*⁵²

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**46** ausgehend von 38.0 g (268 mmol) Methyljodid, 8.76 g (33.5 mmol) (*R*)-**50**, 280 ml DMF und 31.1 g (134 mmol) Silber(I)oxid dargestellt. Man erhielt 8.54 g (29.5 mmol; 88%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₈]Toluol, 90 °C): δ = 0.01 (s, 9 H, SiCH₃), 0.97 (δ_A), 1.19 (δ_B) und 4.88 (δ_X) (²J_{AB} = 15.0 Hz, ³J_{AX} = 10.0 Hz, ³J_{BX} = 6.0 Hz, NCH_XCH_AH_BSi), 1.40 (s, 9 H, CCH₃), 2.74 (s, 3 H, NCH₃), 3.35 (s, 3 H, OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]Toluol, 90 °C): δ = −1.3 (SiCH₃), 18.2 (NCHCH₂Si), 28.7 (CCH₃), 30.7 (NCH₃), 51.3 (OCH₃), 56.1 (NCHCH₂Si), 79.8 (CCH₃), 155.6 (C(O)N), 173.1 (C(O)O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₈]Toluol, 90 °C): δ = 0.7.

C ₁₃ H ₂₇ NO ₄ Si (289.4)	Ber.	C 53.95	H 9.40	N 4.84
	Gef.	C 54.0	H 9.2	N 5.0

*rac-N-(t-Butoxycarbonyl)-N-methyl-β-(trimethylsilyl)alaninmethylester (rac-51)*⁵²

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**46** ausgehend von 26.1 g (184 mmol) Methyljodid, 6.00 g (23.0 mmol) *rac*-**50**, 200 ml DMF und 21.3 g (91.9 mmol) Silber(I)oxid dargestellt. Man erhielt 5.44 g (18.8 mmol; 82%) einer farblosen Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für (*R*)-**51** angegebenen überein.

C ₁₃ H ₂₇ NO ₄ Si (289.4)	Ber.	C 53.95	H 9.40	N 4.84
	Gef.	C 53.9	H 9.1	N 5.1

*(R)-N-(t-Butoxycarbonyl)-N-methyl-β-(trimethylsilyl)alanin ((R)-52)*⁵²

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**47** ausgehend von 29 ml 1 M wässriger Natriumhydroxid-Lösung, 8.19 g (28.3 mmol) (*R*)-**51** und 95 ml Ethanol dargestellt. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 22 ml siedendem *n*-Hexan umkristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 2 Tagen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 7.29 g (26.5 mmol; 94%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 57 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₈]Toluol, 60 °C): δ = 0.01 (s, 9 H, SiCH₃), 0.94–1.03 und 1.15–1.22 (m, 2 H, NCHCH₂Si), 1.40 (s, 9 H, CCH₃), 2.72 (s, 3 H, NCH₃), 4.80–5.10 (m, 1 H, NCHCH₂Si), 10.4 (br. s, 1 H, C(O)OH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]Toluol, 60 °C): δ = –1.4 (SiCH₃), 17.7 (NCHCH₂Si), 28.5 (CCH₃), 30.9 (NCH₃), 56.0 (NCHCH₂Si), 80.2 (CCH₃), 156.0 (C(O)N), 178.1 (C(O)O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₈]Toluol, 60 °C): δ = 0.9.

C ₁₂ H ₂₅ NO ₄ Si (275.4)	Ber.	C 52.33	H 9.15	N 5.09
	Gef.	C 52.3	H 9.0	N 5.1

*rac-N-(t-Butoxycarbonyl)-N-methyl-β-(trimethylsilyl)alanin (rac-52)*⁵²

Diese Verbindung wurde analog zur Synthese von (*S*)-**47** ausgehend von 19 ml 1 M wässriger Natriumhydroxid-Lösung, 5.36 g (18.5 mmol) *rac*-**51** und 62 ml Ethanol dargestellt. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 20 ml siedendem Diethylether umkristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 3 Wochen). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Man erhielt 4.03 g (14.6 mmol; 79%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 79 °C. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für (*R*)-**52** angegebenen überein.

10. Experimenteller Teil

$C_{12}H_{25}NO_4Si$ (275.4)	Ber.	C 52.33	H 9.15	N 5.09
	Gef.	C 52.3	H 9.0	N 5.0

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **4a**·HCl, **7** und **8**.

	4a ·HCl	7	8
Empirische Formel	C ₂₃ H ₂₇ ClN ₂ O ₆	C ₄ H ₁₂ O ₄ Si	C ₄ H ₈ Br ₄ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	462.92	152.23	403.83
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i> (88)	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ <i>c</i> (114)
<i>a</i> [Å]	6.84400(10)	11.8617(14)	8.7291(12)
<i>b</i> [Å]	16.1390(3)	11.8617(14)	8.7291(12)
<i>c</i> [Å]	20.4501(3)	5.6519(7)	6.8619(14)
<i>V</i> [Å ³]	2258.82(6)	795.22(17)	522.86(15)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.361	1.271	2.565
μ [mm ⁻¹]	0.211	0.248	15.439
<i>F</i> (000)	976	328	372
Kristalldimensionen [mm]	0.2 × 0.1 × 0.02	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.2 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	3.22–52.94	10.54–55.42	6.60–55.84
Indexbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -6 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9
gemessene Reflexe	40237	2511	8765
unabhängige Reflexe	4674	466	636
<i>R</i> _{int}	0.0515	0.0243	0.0425
zur Verfeinerung benutzt	4674	466	636
Restraints	3		
verfeinerte Parameter	304	30	21
<i>S</i>	1.053	1.125	1.169
Gewichtungsschema <i>a/b</i>	0.0408/0.4638	0.0449/0.2300	0.0286/0.6121
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0337	0.0249	0.0234
<i>wR</i> 2 (für alle Daten)	0.0849	0.0733	0.0611
absoluter Struktur-Parameter	0.03(5)		0.00(3)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.265/-0.186	+0.306/-0.119	+0.294/-0.412

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 2: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **9**, (*R*)-**15b**·HCl und **25**.

	9	(<i>R</i>)- 15b ·HCl	25
Empirische Formel	C ₄ H ₈ I ₄ Si	C ₂₃ H ₃₅ ClF ₂ N ₂ OSi ₂	C ₁₆ H ₁₆ O ₆ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	591.79	485.16	332.38
Messtemperatur [K]	193(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	9.3971(5)	7.2867(6)	6.1159(4)
<i>b</i> [Å]	9.4013(8)	13.4228(14)	13.2116(14)
<i>c</i> [Å]	27.0781(14)	28.204(3)	19.8763(16)
β [°]	90	90	94.580(9)
<i>V</i> [Å ³]	2392.2(3)	2758.5(5)	1600.9(2)
<i>Z</i>	8	4	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	3.286	1.168	1.379
μ [mm ⁻¹]	10.461	0.255	0.175
<i>F</i> (000)	2064	1032	696
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.3 × 0.3	0.5 × 0.2 × 0.2	0.4 × 0.3 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	4.34–49.96	5.30–52.76	6.16–55.92
Indexbereich	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	–7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
gemessene Reflexe	23226	20451	9861
unabhängige Reflexe	4167	5630	1840
<i>R</i> _{int}	0.0322	0.0783	0.0298
zur Verfeinerung benutzt	4167	5630	1840
Restraints		21	
verfeinerte Parameter	164	322	106
<i>S</i>	1.097	1.034	1.085
Gewichtungsschema <i>a/b</i>	0.0125/14.5453	0.0537/0.6901	0.0648/0.7295
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0215	0.0417	0.0380
<i>wR</i> 2 (für alle Daten)	0.0479	0.1100	0.1110
absoluter Struktur-Parameter	–0.01(5)	0.05(8)	
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.636/–0.647	+0.301/–0.290	+0.263/–0.256

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 3: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **26**, **28** und **30**.

	26	28	30
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ Si	C ₃₂ H ₃₂ O ₁₀ S ₂ Si	C ₁₈ H ₂₀ ClNO ₄ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	324.40	668.79	377.89
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> [Å]	6.3816(6)	9.6792(19)	10.3219(6)
<i>b</i> [Å]	18.6027(14)	12.734(3)	11.1170(7)
<i>c</i> [Å]	13.6152(12)	13.605(3)	30.546(2)
α [°]	90	104.81(3)	90
β [°]	102.442(11)	100.98(3)	90
γ [°]	90	91.51(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	1578.4(2)	1586.5(5)	3505.1(4)
<i>Z</i>	4	2	8
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.365	1.400	1.432
μ [mm ⁻¹]	0.166	0.263	0.310
<i>F</i> (000)	680	700	1584
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.3	0.4 × 0.4 × 0.2	0.5 × 0.4 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.34–55.96	4.30–53.82	4.76–52.74
Indexbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38
gemessene Reflexe	11910	24838	20979
unabhängige Reflexe	3519	6305	3567
<i>R</i> _{int}	0.0252	0.0450	0.0353
zur Verfeinerung benutzt	3519	6305	3567
verfeinerte Parameter	208	410	232
<i>S</i>	1.046	1.043	1.023
Gewichtungsschema <i>a/b</i>	0.0524/0.2510	0.0664/0.2797	0.0545/1.4153
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0336	0.0421	0.0373
<i>wR</i> 2 (für alle Daten)	0.0914	0.1172	0.0998
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.338/-0.258	+0.671/-0.509	+0.469/-0.322

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 4: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von (*S*)-**31**, *rac*-**50** und *rac*-**52**.

	(<i>S</i>)- 31	<i>rac</i> - 50	<i>rac</i> - 52
Empirische Formel	C ₂₉ H ₃₀ N ₂ O ₇ Si	C ₁₁ H ₂₃ NO ₄ Si	C ₁₂ H ₂₅ NO ₄ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	546.64	261.39	275.42
Messtemperatur [K]	293(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>C2</i> (5)	<i>Pbca</i> (61)	<i>P2₁/c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	43.378(9)	12.321(3)	14.150(2)
<i>b</i> [Å]	6.6111(13)	10.663(2)	6.7083(5)
<i>c</i> [Å]	9.4509(19)	23.767(5)	18.625(2)
β [°]	99.34(3)	90	110.184(14)
<i>V</i> [Å ³]	2674.4(9)	3122.6(11)	1659.4(3)
<i>Z</i>	4	8	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.358	1.112	1.102
μ [mm ⁻¹]	0.139	0.154	0.148
<i>F</i> (000)	1152	1136	600
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.3 × 0.1	0.5 × 0.4 × 0.2	0.4 × 0.3 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	4.36–49.46	5.34–52.76	4.66–52.94
Indexbereich	–50 ≤ <i>h</i> ≤ 50, –7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, –11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 12, –29 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gemessene Reflexe	12860	18008	18165
unabhängige Reflexe	4513	3196	3353
<i>R</i> _{int}	0.0459	0.0461	0.0570
zur Verfeinerung benutzt	4513	3196	3353
Restraints	24		
verfeinerte Parameter	431	166	173
<i>S</i>	0.908	1.042	0.954
Gewichtungsschema <i>a/b</i>	0.0268/0.0000	0.0553/0.2524	0.0679/0.0000
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0288	0.0367	0.0386
<i>wR</i> 2 (für alle Daten)	0.0598	0.0979	0.1050
absoluter Struktur-Parameter	0.13(10)		
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.105/–0.128	+0.235/–0.242	+0.331/–0.236

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **4a**·HCl. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C1	8003(2)	6457(1)	1997(1)	25(1)	C15	7176(3)	6283(1)	-1307(1)	29(1)
C2	7045(3)	6491(1)	2667(1)	29(1)	C16	7636(3)	4867(1)	-1215(1)	29(1)
C3	8045(4)	6868(2)	3182(1)	49(1)	C17	7470(3)	5454(1)	-2340(1)	29(1)
C4A	7061(4)	6963(2)	3761(1)	52(1)	C18	7562(3)	6185(1)	-2698(1)	37(1)
O1A	7606(12)	7500(8)	4285(3)	57(2)	C19	7600(3)	6165(1)	-3370(1)	43(1)
C8A	6183(4)	7260(2)	4787(1)	66(1)	C20	7558(3)	5418(2)	-3701(1)	44(1)
C4B	7061(4)	6963(2)	3761(1)	52(1)	C21	7495(3)	4687(1)	-3350(1)	41(1)
O1B	7853(10)	7027(19)	4387(4)	73(5)	C22	7448(3)	4700(1)	-2675(1)	35(1)
C8B	6183(4)	7260(2)	4787(1)	66(1)	C23	7489(5)	4708(2)	-4736(1)	71(1)
C5	5176(3)	6707(2)	3847(1)	42(1)	N1	7401(2)	6487(1)	561(1)	20(1)
C6	4151(4)	6356(2)	3351(1)	60(1)	N2	7335(2)	5493(1)	-1646(1)	27(1)
C7	5119(4)	6263(2)	2759(1)	53(1)	O2	4533(3)	6896(1)	4470(1)	62(1)
C9	7397(3)	5690(1)	1602(1)	26(1)	O3	10076(2)	6465(1)	2099(1)	33(1)
C10	8088(3)	5714(1)	897(1)	23(1)	O4	7446(2)	5151(1)	-591(1)	32(1)
C11	8068(3)	7251(1)	920(1)	24(1)	O5	8010(2)	4146(1)	-1318(1)	41(1)
C12	7366(3)	7235(1)	1621(1)	26(1)	O6	7591(3)	5470(1)	-4372(1)	61(1)
C13	8047(3)	6526(1)	-135(1)	24(1)	Cl	2962(1)	6461(1)	779(1)	27(1)
C14	6849(3)	6013(1)	-602(1)	26(1)					

Tab. 6: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **4a**·HCl.

C1–O3	1.434(2)	C14–O4	1.450(2)	C2–C1–C12	107.39(15)
C1–C2	1.521(2)	C14–C15	1.524(3)	C9–C1–C12	108.66(14)
C1–C9	1.534(2)	C15–N2	1.454(2)	C7–C2–C3	118.76(19)
C1–C12	1.536(3)	C16–O5	1.209(2)	C7–C2–C1	121.63(18)
C2–C7	1.382(3)	C16–N2	1.356(2)	C3–C2–C1	119.03(18)
C2–C3	1.396(3)	C16–O4	1.364(2)	C4A–C3–C2	117.4(2)
C3–C4A	1.370(3)	C17–C18	1.391(3)	C5–C4A–C3	122.7(2)
C4A–C5	1.366(3)	C17–C22	1.396(3)	C5–C4A–O1A	109.5(3)
C4A–O1A	1.428(5)	C17–N2	1.424(3)	C3–C4A–O1A	126.0(3)
O1A–C8A	1.466(5)	C18–C19	1.374(3)	C4A–O1A–C8A	101.1(4)
C8A–O2	1.429(3)	C19–C20	1.383(3)	O2–C8A–O1A	108.5(3)
C5–C6	1.357(3)	C20–O6	1.375(3)	C6–C5–C4A	121.2(2)
C5–O2	1.382(3)	C20–C21	1.382(3)	C6–C5–O2	128.0(2)
C6–C7	1.388(3)	C21–C22	1.383(3)	C4A–C5–O2	110.7(2)
C9–C10	1.517(2)	C23–O6	1.439(3)	C5–C6–C7	116.8(2)
C10–N1	1.501(2)			C2–C7–C6	123.0(2)
C11–N1	1.507(2)	O3–C1–C2	107.12(14)	C10–C9–C1	113.24(14)
C11–C12	1.512(2)	O3–C1–C9	110.59(15)	N1–C10–C9	111.07(13)
C13–N1	1.491(2)	C2–C1–C9	112.77(15)	N1–C11–C12	110.59(14)
C13–C14	1.506(2)	O3–C1–C12	110.26(15)	C11–C12–C1	113.49(14)

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

N1–C13–C14	114.83(14)	C18–C17–N2	119.43(16)	C13–N1–C10	112.35(13)
O4–C14–C13	111.34(15)	C22–C17–N2	121.84(18)	C13–N1–C11	109.91(13)
O4–C14–C15	104.32(13)	C19–C18–C17	120.62(19)	C10–N1–C11	111.23(12)
C13–C14–C15	111.31(15)	C18–C19–C20	120.5(2)	C16–N2–C17	127.12(15)
N2–C15–C14	102.19(14)	O6–C20–C21	124.8(2)	C16–N2–C15	110.88(15)
O5–C16–N2	129.58(18)	O6–C20–C19	115.7(2)	C17–N2–C15	121.21(15)
O5–C16–O4	120.42(17)	C21–C20–C19	119.5(2)	C5–O2–C8A	104.87(18)
N2–C16–O4	110.00(15)	C20–C21–C22	120.37(19)	C16–O4–C14	109.60(13)
C18–C17–C22	118.69(19)	C21–C22–C17	120.3(2)	C20–O6–C23	117.6(2)

Tab. 7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **7**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si	10000	2500	1250	23(1)
O	11303(1)	4356(1)	883(2)	31(1)
C	10773(1)	3545(1)	–662(2)	29(1)

Tab. 8: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **7**.

Si–C	1.8826(10)	C#1–Si–C	109.93(7)	C–Si–C#3	109.24(3)
O–C	1.4433(13)	C#2–Si–C	109.24(3)	O–C–Si	107.67(7)
		C#1–Si–C#3	109.24(3)		
C#1–Si–C#2	109.24(3)	C#2–Si–C#3	109.93(7)		

Tab. 9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **8**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Br	7635(1)	4458(1)	1926(1)	47(1)
Si	5000	5000	5000	33(1)
C	5962(4)	3523(4)	3439(6)	37(1)

Tab. 10: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **8**.

Br–C	1.969(4)	C#1–Si–C#2	110.3(2)	C#2–Si–C#3	109.05(12)
Si–C	1.875(4)	C–Si–C#2	109.05(12)	Si–C–Br	110.38(18)
		C#1–Si–C#3	109.05(12)		
C#1–Si–C	109.05(12)	C–Si–C#3	110.3(2)		

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **9**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si1	2214(2)	4956(2)	1837(1)	20(1)	Si2	7110(3)	39(2)	584(1)	22(1)
C1	255(9)	5296(10)	1846(3)	32(2)	C5	8311(9)	-896(9)	1025(4)	31(2)
C2	2541(9)	3001(10)	1834(3)	28(2)	C6	8162(10)	1273(9)	184(4)	33(2)
C3	3008(10)	5763(8)	1269(3)	26(2)	C7	5757(10)	1127(9)	916(4)	33(2)
C4	3010(9)	5761(10)	2401(3)	32(2)	C8	6184(9)	-1333(9)	201(3)	29(2)
I1	-706(1)	4456(1)	2510(1)	35(1)	I5	7089(1)	-2284(1)	1508(1)	32(1)
I2	1672(1)	2015(1)	1178(1)	31(1)	I6	10169(1)	359(1)	-49(1)	36(1)
I3	2554(1)	8012(1)	1221(1)	32(1)	I7	6769(1)	2762(1)	1350(1)	39(1)
I4	5247(1)	5272(1)	2462(1)	29(1)	I8	4589(1)	-459(1)	-280(1)	37(1)

Tab. 12: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **9**.

Si1–C4	1.861(9)	C6–I6	2.166(9)	Si1–C4–I4	111.6(4)
Si1–C2	1.863(9)	C7–I7	2.156(9)	C7–Si2–C5	111.3(4)
Si1–C1	1.869(9)	C8–I8	2.149(8)	C7–Si2–C6	107.4(4)
Si1–C3	1.869(9)			C5–Si2–C6	110.1(4)
C1–I1	2.160(8)	C4–Si1–C2	109.8(4)	C7–Si2–C8	109.2(4)
C2–I2	2.165(9)	C4–Si1–C1	108.4(4)	C5–Si2–C8	108.2(4)
C3–I3	2.160(8)	C2–Si1–C1	109.3(4)	C6–Si2–C8	110.7(4)
C4–I4	2.158(9)	C4–Si1–C3	110.4(4)	Si2–C5–I5	110.4(4)
Si2–C7	1.863(9)	C2–Si1–C3	109.4(4)	Si2–C6–I6	112.5(4)
Si2–C5	1.865(9)	C1–Si1–C3	109.5(4)	Si2–C7–I7	110.7(4)
Si2–C6	1.869(9)	Si1–C1–I1	111.1(4)	Si2–C8–I8	113.4(4)
Si2–C8	1.870(9)	Si1–C2–I2	111.3(4)		
C5–I5	2.174(9)	Si1–C3–I3	111.6(4)		

Tab. 13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (*R*)-**15b**·HCl. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C11	-6798(1)	-2608(1)	-516(1)	45(1)	Si1A	-3734(1)	-1038(1)	-2853(1)	38(1)
F1	-6967(4)	-4398(2)	-3977(1)	90(1)	C4A	-3038(12)	5(6)	-3212(3)	38(2)
F2	-8866(3)	172(2)	-1286(1)	87(1)	C5A	-1620(7)	653(4)	-2960(2)	37(2)
N2	2511(3)	2522(2)	-4437(1)	33(1)	C6A	-1321(16)	1647(6)	-3190(3)	45(2)
O1	2509(3)	1518(2)	-3513(1)	51(1)	N1A	-551(3)	1477(2)	-3666(1)	42(1)
Si2	1523(1)	-561(1)	-4524(1)	49(1)	Si1B	-3734(1)	-1038(1)	-2853(1)	38(1)
C1	-4778(4)	-2089(2)	-3200(1)	37(1)	C4B	-3677(11)	64(5)	-3304(3)	34(2)
C2	-5329(3)	-658(2)	-2363(1)	37(1)	C5B	-3014(7)	1091(3)	-3120(2)	38(1)
C3	-1531(5)	-1499(4)	-2591(1)	81(1)	C6B	-980(12)	1277(7)	-3156(3)	43(2)

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

N1B	-551(3)	1477(2)	-3666(1)	42(1)	C15	-6254(5)	-3639(2)	-3723(1)	56(1)
C7	1212(4)	1520(2)	-3792(1)	35(1)	C16	-7065(4)	-3378(2)	-3306(1)	52(1)
C8	1539(3)	1568(2)	-4328(1)	31(1)	C17	-6338(4)	-2595(2)	-3049(1)	42(1)
C9	2656(3)	695(2)	-4511(1)	41(1)	C18	-5347(4)	-1157(2)	-1928(1)	47(1)
C10	3078(6)	-1392(3)	-4875(2)	81(1)	C19	-6547(5)	-889(2)	-1569(1)	57(1)
C11	-762(6)	-435(3)	-4819(2)	86(1)	C20	-7693(5)	-109(3)	-1643(1)	55(1)
C12	1238(5)	-1072(3)	-3914(1)	66(1)	C21	-7741(4)	420(2)	-2061(1)	51(1)
C13	-3997(4)	-2394(2)	-3627(1)	50(1)	C22	-6557(4)	133(2)	-2418(1)	42(1)
C14	-4719(5)	-3163(2)	-3890(1)	61(1)	C23	1684(4)	3436(2)	-4236(1)	43(1)

Tab. 14: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von (*R*)-**15b**·HCl.

F1–C15	1.349(3)	C15–C16	1.361(4)	C6A–C5A–C4A	113.8(6)
F2–C20	1.373(3)	C16–C17	1.382(4)	N1A–C6A–C5A	108.2(6)
N2–C23	1.480(3)	C18–C19	1.385(4)	C7–N1A–C6A	127.0(5)
N2–C8	1.495(3)	C19–C20	1.355(5)	C6B–C5B–C4B	115.6(5)
O1–C7	1.229(3)	C20–C21	1.377(4)	O1–C7–N1A	124.8(2)
Si2–C12	1.865(4)	C21–C22	1.381(4)	O1–C7–C8	120.8(2)
Si2–C11	1.868(4)			N1A–C7–C8	114.4(2)
Si2–C10	1.872(4)	C23–N2–C8	115.95(18)	N2–C8–C9	109.67(19)
Si2–C9	1.878(3)	C12–Si2–C11	110.1(2)	N2–C8–C7	108.22(18)
C1–C17	1.391(4)	C12–Si2–C10	109.63(18)	C9–C8–C7	112.8(2)
C1–C13	1.393(4)	C11–Si2–C10	111.0(2)	C8–C9–Si2	117.67(17)
C1–Si1A	1.879(3)	C12–Si2–C9	111.10(15)	C14–C13–C1	122.1(3)
C2–C22	1.397(4)	C11–Si2–C9	108.63(16)	C15–C14–C13	118.5(3)
C2–C18	1.398(4)	C10–Si2–C9	106.24(17)	F1–C15–C16	119.1(3)
C2–Si1A	1.875(3)	C17–C1–C13	117.0(2)	F1–C15–C14	118.9(3)
C3–Si1A	1.872(3)	C17–C1–Si1A	122.58(19)	C16–C15–C14	122.0(3)
Si1A–C4A	1.801(8)	C13–C1–Si1A	120.4(2)	C15–C16–C17	118.9(3)
C4A–C5A	1.526(8)	C22–C2–C18	117.1(2)	C16–C17–C1	121.6(3)
C5A–C6A	1.499(9)	C22–C2–Si1A	121.49(18)	C19–C18–C2	121.5(3)
C6A–N1A	1.474(9)	C18–C2–Si1A	121.4(2)	C20–C19–C18	118.5(3)
N1A–C7	1.334(3)	C4A–Si1A–C3	103.8(3)	C19–C20–F2	118.9(3)
C4B–C5B	1.549(8)	C4A–Si1A–C2	112.2(3)	C19–C20–C21	123.0(3)
C5B–C6B	1.506(10)	C3–Si1A–C2	109.35(15)	F2–C20–C21	118.0(3)
C7–C8	1.531(3)	C4A–Si1A–C1	113.8(3)	C20–C21–C22	117.7(3)
C8–C9	1.518(3)	C3–Si1A–C1	107.74(16)	C21–C22–C2	122.1(2)
C13–C14	1.375(4)	C2–Si1A–C1	109.67(11)		
C14–C15	1.372(5)	C5A–C4A–Si1A	111.8(5)		

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **25**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	0	1312(1)	2500	29(1)	C5	3439(2)	-68(1)	4149(1)	33(1)
O3	2191(2)	1987(1)	2420(1)	44(1)	C4	1813(2)	-653(1)	4384(1)	30(1)
O2	1974(2)	-1310(1)	4924(1)	41(1)	C3	-300(2)	-667(1)	4080(1)	30(1)
O1	-1579(2)	-1326(1)	4416(1)	44(1)	C2	-899(2)	-88(1)	3521(1)	30(1)
C1	720(2)	533(1)	3265(1)	27(1)	C7	-159(3)	-1744(1)	4952(1)	41(1)
C6	2847(2)	533(1)	3580(1)	31(1)	C8	2429(4)	2676(2)	1882(1)	62(1)

Tab. 16: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **25**.

Si–O3	1.6279(12)	C4–C3	1.382(2)	C6–C1–Si	121.18(10)
Si–O3#1	1.6279(12)	C3–C2	1.3756(18)	C2–C1–Si	119.29(10)
Si–C1	1.8593(13)			C1–C6–C5	122.13(13)
Si–C1#1	1.8593(13)	O3–Si–O3#1	113.59(10)	C4–C5–C6	116.44(13)
O3–C8	1.4204(19)	O3–Si–C1	103.89(6)	C5–C4–O2	127.75(13)
O2–C4	1.3771(16)	O3#1–Si–C1	111.51(6)	C5–C4–C3	122.49(12)
O2–C7	1.430(2)	O3–Si–C1#1	111.51(6)	O2–C4–C3	109.75(13)
O1–C3	1.3770(17)	O3#1–Si–C1#1	103.89(6)	C2–C3–O1	128.19(13)
O1–C7	1.4311(19)	C1–Si–C1#1	112.73(8)	C2–C3–C4	121.67(13)
C1–C6	1.3984(19)	C8–O3–Si	123.99(12)	O1–C3–C4	110.13(12)
C1–C2	1.4113(19)	C4–O2–C7	105.95(11)	C3–C2–C1	117.75(12)
C6–C5	1.4050(18)	C3–O1–C7	105.70(12)	O2–C7–O1	108.46(12)
C5–C4	1.371(2)	C6–C1–C2	119.51(12)		

Tab. 17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **26**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	3501(1)	2271(1)	3694(1)	22(1)	C7	1577(3)	-147(1)	6700(1)	37(1)
O2	19(2)	420(1)	6587(1)	41(1)	C3	2367(2)	646(1)	5595(1)	27(1)
O1	2967(2)	-15(1)	6030(1)	47(1)	C2	3294(2)	1021(1)	4933(1)	26(1)
O3	5364(2)	4319(1)	6512(1)	43(1)	C9	4403(2)	3379(1)	5210(1)	27(1)
O4	8176(2)	4800(1)	5894(1)	41(1)	C10	5558(2)	3960(1)	5650(1)	28(1)
C1	2401(2)	1698(1)	4600(1)	24(1)	C14	6935(2)	4881(1)	6645(1)	36(1)
C8	4955(2)	3076(1)	4347(1)	23(1)	C11	7232(2)	4247(1)	5281(1)	28(1)
C17	1195(2)	2560(1)	2691(1)	32(1)	C12	7814(2)	3977(1)	4444(1)	31(1)
C15	5418(2)	1745(1)	3127(1)	29(1)	C13	6633(2)	3385(1)	3981(1)	27(1)
C6	617(2)	1942(1)	4949(1)	28(1)	C18	731(3)	3221(1)	2402(1)	48(1)
C5	-314(2)	1550(1)	5623(1)	31(1)	C16	5341(3)	1701(1)	2149(1)	36(1)
C4	614(2)	903(1)	5931(1)	28(1)					

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 18: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **26**.

Si–C17	1.8590(14)	C9–C10	1.3716(18)	C16–C15–Si	124.44(12)
Si–C15	1.8594(15)	C10–C11	1.382(2)	C1–C6–C5	122.96(12)
Si–C1	1.8775(14)	C11–C12	1.369(2)	C4–C5–C6	116.24(13)
Si–C8	1.8801(13)	C12–C13	1.4054(19)	C5–C4–O2	127.71(13)
O2–C4	1.3768(17)			C5–C4–C3	122.08(13)
O2–C7	1.4345(18)	C17–Si–C15	109.50(7)	O2–C4–C3	110.21(12)
O1–C3	1.3819(16)	C17–Si–C1	107.34(6)	O1–C7–O2	108.50(12)
O1–C7	1.423(2)	C15–Si–C1	110.30(6)	C2–C3–C4	122.47(12)
O3–C10	1.3790(17)	C17–Si–C8	110.46(6)	C2–C3–O1	127.99(13)
O3–C14	1.4326(18)	C15–Si–C8	108.27(6)	C4–C3–O1	109.54(12)
O4–C11	1.3778(16)	C1–Si–C8	110.98(6)	C3–C2–C1	117.49(12)
O4–C14	1.430(2)	C4–O2–C7	105.50(11)	C10–C9–C8	118.06(12)
C1–C6	1.3998(19)	C3–O1–C7	105.98(11)	C9–C10–O3	127.97(13)
C1–C2	1.4166(17)	C10–O3–C14	105.82(12)	C9–C10–C11	122.08(13)
C8–C13	1.3981(19)	C11–O4–C14	105.92(11)	O3–C10–C11	109.86(11)
C8–C9	1.414(2)	C6–C1–C2	118.75(12)	O4–C14–O3	108.23(11)
C17–C18	1.306(2)	C6–C1–Si	119.01(10)	C12–C11–O4	128.08(13)
C15–C16	1.324(2)	C2–C1–Si	122.23(10)	C12–C11–C10	122.01(12)
C6–C5	1.400(2)	C13–C8–C9	118.63(12)	O4–C11–C10	109.88(12)
C5–C4	1.3685(19)	C13–C8–Si	119.78(10)	C11–C12–C13	116.47(13)
C4–C3	1.381(2)	C9–C8–Si	121.59(10)	C8–C13–C12	122.73(13)
C3–C2	1.371(2)	C18–C17–Si	125.85(13)		

Tab. 19: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **28**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	7929(1)	2373(1)	5727(1)	29(1)	C15	6399(2)	1339(2)	5026(2)	36(1)
S1	12850(1)	1215(1)	7724(1)	36(1)	C2	8558(2)	4102(2)	7587(2)	37(1)
S2	2715(1)	1201(1)	3394(1)	37(1)	C3	8339(2)	4652(2)	8538(2)	38(1)
O4	8082(2)	5665(1)	3264(1)	45(1)	C4	7303(2)	4301(2)	8975(2)	41(1)
O3	6357(2)	5751(1)	4247(2)	47(1)	C5	6456(3)	3353(2)	8491(2)	48(1)
O1	9040(2)	5615(2)	9189(2)	59(1)	C6	6687(2)	2770(2)	7525(2)	40(1)
O2	7292(2)	5024(2)	9914(1)	61(1)	C7	8302(3)	5903(2)	10021(2)	55(1)
O8	11688(2)	1100(1)	6727(1)	43(1)	C13	9076(2)	3360(2)	4349(2)	33(1)
O9	14051(2)	798(1)	7340(1)	43(1)	C12	9167(2)	4086(2)	3746(2)	39(1)
O10	13004(2)	2309(1)	8380(2)	51(1)	C11	8214(2)	4861(2)	3779(2)	33(1)
O5	3973(2)	868(1)	4130(1)	39(1)	C10	7199(2)	4911(2)	4383(2)	31(1)
O6	1872(2)	1902(2)	3992(1)	51(1)	C9	7102(2)	4218(2)	4978(2)	32(1)
O7	2077(2)	191(2)	2701(1)	52(1)	C14	6982(3)	6294(2)	3624(2)	44(1)
C1	7696(2)	3122(2)	7052(2)	30(1)	C25	10391(3)	1703(2)	6846(2)	47(1)
C8	8072(2)	3395(2)	4971(2)	28(1)	C26	12193(2)	326(2)	8363(2)	33(1)
C24	9551(3)	1569(2)	5800(2)	46(1)	C27	11403(3)	–641(2)	7817(2)	46(1)

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C28	10957(3)	-1331(2)	8346(2)	52(1)	C22	4539(2)	1458(2)	2174(2)	41(1)
C29	11289(3)	-1087(2)	9424(2)	46(1)	C21	5255(3)	2050(2)	1689(2)	48(1)
C30	12085(3)	-111(2)	9952(2)	59(1)	C20	5051(3)	3150(2)	1765(2)	47(1)
C31	12535(3)	594(2)	9433(2)	50(1)	C19	4108(3)	3632(2)	2357(2)	50(1)
C32	10798(4)	-1844(3)	9996(3)	72(1)	C18	3371(3)	3054(2)	2846(2)	42(1)
C16	4949(2)	1739(2)	4906(2)	37(1)	C23A	5828(4)	3776(3)	1211(2)	71(1)
C17	3578(2)	1961(2)	2748(2)	33(1)	C23B	5828(4)	3776(3)	1211(2)	71(1)

Tab. 20: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **28**.

Si-C1	1.870(2)	C26-C31	1.379(3)	C4-O2-C7	106.17(19)
Si-C8	1.870(2)	C26-C27	1.386(3)	C25-O8-S1	117.46(14)
Si-C15	1.886(2)	C27-C28	1.378(4)	C16-O5-S2	118.71(14)
Si-C24	1.898(2)	C28-C29	1.390(4)	C6-C1-C2	118.7(2)
S1-O9	1.4240(16)	C29-C30	1.392(4)	C6-C1-Si	122.26(17)
S1-O10	1.4363(18)	C29-C32	1.504(4)	C2-C1-Si	118.98(17)
S1-O8	1.5600(17)	C30-C31	1.384(4)	C13-C8-C9	117.5(2)
S1-C26	1.765(3)	C17-C18	1.388(3)	C13-C8-Si	122.20(16)
S2-O7	1.4290(19)	C17-C22	1.392(3)	C9-C8-Si	120.19(16)
S2-O6	1.4297(18)	C22-C21	1.373(4)	C25-C24-Si	115.26(17)
S2-O5	1.5641(17)	C21-C20	1.401(4)	C16-C15-Si	117.40(15)
S2-C17	1.754(2)	C20-C19	1.384(4)	C3-C2-C1	117.9(2)
O4-C11	1.377(3)	C20-C23A	1.503(4)	C2-C3-C4	122.1(2)
O4-C14	1.435(3)	C19-C18	1.378(4)	C2-C3-O1	127.8(2)
O3-C10	1.390(3)			C4-C3-O1	110.0(2)
O3-C14	1.427(3)	C1-Si-C8	107.97(10)	O2-C4-C3	109.6(2)
O1-C3	1.386(3)	C1-Si-C15	111.71(11)	O2-C4-C5	128.5(2)
O1-C7	1.427(3)	C8-Si-C15	109.49(10)	C3-C4-C5	121.9(2)
O2-C4	1.373(3)	C1-Si-C24	111.22(10)	C4-C5-C6	116.6(2)
O2-C7	1.426(3)	C8-Si-C24	110.90(11)	C1-C6-C5	122.7(2)
O8-C25	1.502(3)	C15-Si-C24	105.56(11)	O2-C7-O1	108.34(19)
O5-C16	1.485(3)	O9-S1-O10	117.61(11)	C12-C13-C8	123.3(2)
C1-C6	1.390(3)	O9-S1-O8	104.31(10)	C11-C12-C13	117.0(2)
C1-C2	1.426(3)	O10-S1-O8	110.76(11)	C12-C11-O4	128.4(2)
C8-C13	1.400(3)	O9-S1-C26	109.85(10)	C12-C11-C10	121.0(2)
C8-C9	1.424(3)	O10-S1-C26	109.26(11)	O4-C11-C10	110.62(19)
C24-C25	1.463(3)	O8-S1-C26	104.13(10)	C9-C10-C11	122.77(19)
C15-C16	1.500(3)	O7-S2-O6	119.03(11)	C9-C10-O3	128.58(19)
C2-C3	1.364(3)	O7-S2-O5	104.28(11)	C11-C10-O3	108.6(2)
C3-C4	1.378(3)	O6-S2-O5	110.10(11)	C10-C9-C8	118.40(19)
C4-C5	1.378(4)	O7-S2-C17	111.02(11)	O3-C14-O4	108.27(18)
C5-C6	1.397(3)	O6-S2-C17	108.57(11)	C24-C25-O8	106.95(19)
C13-C12	1.395(3)	O5-S2-C17	102.52(10)	C31-C26-C27	120.0(2)
C12-C11	1.367(3)	C11-O4-C14	105.52(17)	C31-C26-S1	118.22(19)
C11-C10	1.389(3)	C10-O3-C14	106.25(17)	C27-C26-S1	121.71(19)
C10-C9	1.354(3)	C3-O1-C7	105.26(19)	C28-C27-C26	119.8(2)

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C27–C28–C29	121.6(2)	O5–C16–C15	107.85(17)	C19–C20–C21	117.8(3)
C28–C29–C30	117.4(3)	C18–C17–C22	120.2(2)	C19–C20–C23A	121.6(3)
C28–C29–C32	121.3(3)	C18–C17–S2	121.23(18)	C21–C20–C23A	120.6(3)
C30–C29–C32	121.3(3)	C22–C17–S2	118.46(18)	C18–C19–C20	121.7(3)
C31–C30–C29	121.8(3)	C21–C22–C17	119.3(2)	C19–C18–C17	119.4(2)
C26–C31–C30	119.4(2)	C22–C21–C20	121.6(2)		

Tab. 21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **30**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Cl	1746(1)	6241(1)	2669(1)	36(1)	C9	10443(2)	723(2)	3431(1)	29(1)
Si	9215(1)	2971(1)	3565(1)	26(1)	C15	10006(2)	3512(2)	3048(1)	29(1)
O3	11425(2)	–1282(1)	3317(1)	38(1)	C16	9129(2)	4391(2)	2804(1)	32(1)
O4	11507(2)	–1805(1)	4048(1)	39(1)	C4	9629(2)	6031(2)	4589(1)	37(1)
N	7836(2)	3851(2)	2697(1)	30(1)	C5	10712(2)	5613(2)	4382(1)	39(1)
C1	9310(2)	4187(2)	3988(1)	29(1)	C11	10970(2)	–672(2)	4006(1)	31(1)
O2	9548(2)	6929(2)	4900(1)	53(1)	C12	10579(2)	104(2)	4330(1)	38(1)
C8	9998(2)	1541(2)	3752(1)	26(1)	C6	10522(2)	4688(2)	4078(1)	36(1)
C10	10914(2)	–361(2)	3569(1)	28(1)	C14	11503(2)	–2290(2)	3610(1)	36(1)
C2	8221(2)	4628(2)	4215(1)	39(1)	O1	7517(2)	6080(2)	4785(1)	73(1)
C18	7490(2)	2681(2)	3395(1)	31(1)	C3	8420(2)	5539(2)	4513(1)	43(1)
C17	6961(2)	3635(2)	3080(1)	34(1)	C7	8199(3)	7053(2)	4992(1)	56(1)
C13	10090(2)	1222(2)	4193(1)	33(1)					

Tab. 22: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **30**.

Si–C8	1.8715(19)	C10–C11	1.382(3)	C15–Si–C18	103.47(9)
Si–C1	1.8737(19)	C2–C3	1.375(3)	C10–O3–C14	104.63(14)
Si–C15	1.8783(19)	C18–C17	1.532(3)	C11–O4–C14	104.62(14)
Si–C18	1.883(2)	C13–C12	1.405(3)	C17–N–C16	115.59(15)
O3–C10	1.385(2)	C15–C16	1.526(3)	C6–C1–C2	118.68(18)
O3–C14	1.436(2)	C4–C5	1.366(3)	C6–C1–Si	117.99(14)
O4–C11	1.382(2)	C4–C3	1.382(3)	C2–C1–Si	123.33(15)
O4–C14	1.444(2)	C5–C6	1.400(3)	C4–O2–C7	105.36(18)
N–C17	1.496(3)	C11–C12	1.373(3)	C13–C8–C9	118.95(17)
N–C16	1.499(3)	O1–C3	1.387(3)	C13–C8–Si	122.65(14)
C1–C6	1.396(3)	O1–C7	1.437(3)	C9–C8–Si	118.30(14)
C1–C2	1.409(3)			C9–C10–C11	122.31(17)
O2–C4	1.380(2)	C8–Si–C1	112.34(8)	C9–C10–O3	128.05(17)
O2–C7	1.428(3)	C8–Si–C15	109.97(8)	C11–C10–O3	109.62(16)
C8–C13	1.398(3)	C1–Si–C15	109.06(8)	C3–C2–C1	117.5(2)
C8–C9	1.415(3)	C8–Si–C18	110.32(8)	C17–C18–Si	113.10(13)
C10–C9	1.366(3)	C1–Si–C18	111.30(9)	N–C17–C18	112.70(16)

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C8–C13–C12	122.40(18)	C4–C5–C6	116.2(2)	C3–O1–C7	105.2(2)
C10–C9–C8	117.92(17)	C12–C11–C10	121.80(18)	C2–C3–C4	122.5(2)
C16–C15–Si	110.97(13)	C12–C11–O4	128.56(18)	C2–C3–O1	128.0(2)
N–C16–C15	112.21(15)	C10–C11–O4	109.58(16)	C4–C3–O1	109.50(19)
C5–C4–O2	127.8(2)	C11–C12–C13	116.58(18)	O2–C7–O1	108.52(18)
C5–C4–C3	121.78(18)	C1–C6–C5	123.3(2)		
O2–C4–C3	110.36(19)	O3–C14–O4	106.70(14)		

Tab. 23: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von (S)-**31**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	997(1)	2253(1)	656(1)	46(1)	C11A	227(2)	6556(15)	1898(8)	58(2)
N1	1564(1)	2529(3)	3185(2)	49(1)	O4A	6(2)	7609(15)	2538(13)	92(4)
N2	1840(1)	5860(3)	7757(2)	53(1)	C14A	-75(1)	6392(10)	3612(8)	86(2)
C1	882(1)	1177(3)	-1185(2)	47(1)	O3A	87(1)	4494(6)	3624(4)	80(1)
C6	670(1)	2162(4)	-2211(2)	62(1)	C10A	272(2)	4727(13)	2573(7)	53(2)
C5	581(1)	1424(4)	-3604(2)	70(1)	C9A	494(1)	3356(3)	2207(2)	50(2)
C4	712(1)	-354(4)	-3925(2)	54(1)	C15	1348(1)	3927(3)	787(2)	53(1)
C3	919(1)	-1369(3)	-2939(2)	52(1)	C16	1475(1)	4374(3)	2364(2)	52(1)
C2	1009(1)	-653(3)	-1583(2)	53(1)	C17	1297(1)	1255(3)	3410(2)	54(1)
C7	860(1)	-3123(4)	-4980(2)	77(1)	C18	1134(1)	278(4)	2015(2)	56(1)
O2	656(1)	-1441(3)	-5189(1)	72(1)	C19	1767(1)	2932(3)	4542(2)	55(1)
O1	1002(1)	-3175(3)	-3520(2)	81(1)	C20	1638(1)	4104(3)	5698(2)	53(1)
C8B	656(4)	3450(20)	1320(20)	41(3)	C21	1832(1)	3829(3)	7173(2)	59(1)
C13B	460(1)	2498(13)	2091(6)	62(2)	C22	1749(1)	7242(4)	6709(2)	61(1)
C12B	201(1)	3428(13)	2550(6)	74(2)	C23	1981(1)	6342(3)	9179(2)	47(1)
C11B	153(2)	5432(14)	2218(9)	65(3)	C24	2188(1)	4977(4)	9925(2)	57(1)
O4B	-84(2)	6672(15)	2530(14)	95(3)	C25	2321(1)	5368(4)	11315(2)	60(1)
C14B	-14(2)	8575(18)	2068(11)	90(4)	C26	2250(1)	7127(4)	11986(2)	52(1)
O3B	252(1)	8498(6)	1355(4)	76(1)	C27	2045(1)	8497(4)	11253(2)	54(1)
C10B	347(2)	6502(12)	1496(8)	53(2)	C28	1912(1)	8087(3)	9852(2)	54(1)
C9B	592(3)	5540(20)	994(12)	58(3)	C29	2305(1)	9037(5)	14141(3)	98(1)
C8A	675(4)	3970(20)	1120(20)	38(3)	O6	1752(1)	9057(3)	6789(2)	90(1)
C13A	618(3)	5831(17)	521(12)	51(2)	O5	1649(1)	6274(2)	5449(1)	63(1)
C12A	385(2)	7121(12)	841(7)	60(2)	O7	2396(1)	7360(3)	13379(2)	76(1)

Tab. 24: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von (S)-**31**.

Si–C18	1.859(2)	N1–C19	1.458(2)	N2–C21	1.450(3)
Si–C15	1.8697(19)	N1–C16	1.463(3)	C1–C6	1.387(3)
Si–C1	1.8707(19)	N1–C17	1.474(3)	C1–C2	1.404(3)
Si–C8B	1.872(13)	N2–C22	1.358(3)	C6–C5	1.398(3)
Si–C8A	1.904(12)	N2–C23	1.421(2)	C5–C4	1.361(3)

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C4–C3	1.361(3)	C18–Si–C1	112.48(10)	O3B–C10B–C9B	129.7(8)
C4–O2	1.381(2)	C15–Si–C1	112.19(9)	C10B–C9B–C8B	120.3(10)
C3–C2	1.363(3)	C18–Si–C8B	104.2(5)	C13A–C8A–C9A	117.6(8)
C3–O1	1.387(3)	C15–Si–C8B	114.0(6)	C13A–C8A–Si	122.5(9)
C7–O2	1.414(3)	C1–Si–C8B	111.5(7)	C9A–C8A–Si	119.8(8)
C7–O1	1.418(3)	C18–Si–C8A	115.1(5)	C8A–C13A–C12A	123.6(9)
C8B–C13B	1.362(14)	C15–Si–C8A	104.6(6)	C11A–C12A–C13A	117.6(7)
C8B–C9B	1.433(14)	C1–Si–C8A	110.1(7)	C12A–C11A–C10A	122.6(7)
C13B–C12B	1.409(8)	C8B–Si–C8A	12.4(7)	C12A–C11A–O4A	130.2(9)
C12B–C11B	1.370(11)	C19–N1–C16	112.58(16)	C10A–C11A–O4A	107.1(8)
C11B–C10B	1.366(10)	C19–N1–C17	110.75(15)	C14A–O4A–C11A	107.5(8)
C11B–O4B	1.383(10)	C16–N1–C17	114.07(15)	O4A–C14A–O3A	109.3(6)
O4B–C14B	1.382(18)	C22–N2–C23	124.66(18)	C10A–O3A–C14A	103.8(5)
C14B–O3B	1.428(10)	C22–N2–C21	111.08(17)	C11A–C10A–O3A	112.2(6)
O3B–C10B	1.383(9)	C23–N2–C21	123.18(16)	C11A–C10A–C9A	120.5(6)
C10B–C9B	1.386(12)	C6–C1–C2	117.47(18)	O3A–C10A–C9A	127.2(7)
C8A–C13A	1.359(14)	C6–C1–Si	121.21(17)	C10A–C9A–C8A	117.7(6)
C8A–C9A	1.452(13)	C2–C1–Si	121.32(14)	C16–C15–Si	109.83(13)
C13A–C12A	1.394(12)	C1–C6–C5	123.0(2)	N1–C16–C15	112.17(17)
C12A–C11A	1.350(9)	C4–C5–C6	116.8(2)	N1–C17–C18	112.44(16)
C11A–C10A	1.366(11)	C5–C4–C3	121.68(19)	C17–C18–Si	110.43(16)
C11A–O4A	1.402(10)	C5–C4–O2	128.4(2)	N1–C19–C20	119.04(16)
O4A–C14A	1.384(14)	C3–C4–O2	109.8(2)	O5–C20–C21	103.82(15)
C14A–O3A	1.439(6)	C4–C3–C2	122.0(2)	O5–C20–C19	111.27(18)
O3A–C10A	1.383(8)	C4–C3–O1	109.80(17)	C21–C20–C19	112.73(17)
C10A–C9A	1.405(8)	C2–C3–O1	128.16(19)	N2–C21–C20	102.34(16)
C15–C16	1.532(3)	C3–C2–C1	119.09(19)	O6–C22–N2	128.80(19)
C17–C18	1.534(3)	O2–C7–O1	108.59(17)	O6–C22–O5	121.6(2)
C19–C20	1.518(3)	C4–O2–C7	105.67(16)	N2–C22–O5	109.6(2)
C20–O5	1.456(3)	C3–O1–C7	105.30(17)	C28–C23–C24	118.97(19)
C20–C21	1.517(3)	C13B–C8B–C9B	116.2(10)	C28–C23–N2	122.17(18)
C22–O6	1.202(3)	C13B–C8B–Si	125.6(9)	C24–C23–N2	118.82(19)
C22–O5	1.359(2)	C9B–C8B–Si	118.2(9)	C25–C24–C23	120.3(2)
C23–C28	1.375(3)	C8B–C13B–C12B	124.3(9)	C24–C25–C26	120.46(19)
C23–C24	1.382(3)	C11B–C12B–C13B	116.8(7)	O7–C26–C27	124.6(2)
C24–C25	1.371(3)	C10B–C11B–C12B	122.1(7)	O7–C26–C25	115.6(2)
C25–C26	1.383(3)	C10B–C11B–O4B	109.9(8)	C27–C26–C25	119.83(17)
C26–O7	1.374(2)	C12B–C11B–O4B	128.0(8)	C26–C27–C28	119.2(2)
C26–C27	1.376(3)	C14B–O4B–C11B	105.1(9)	C23–C28–C27	121.3(2)
C27–C28	1.382(3)	O4B–C14B–O3B	110.7(9)	C22–O5–C20	109.69(17)
C29–O7	1.413(3)	C10B–O3B–C14B	103.9(6)	C26–O7–C29	116.91(18)
		C11B–C10B–O3B	110.1(6)		
C18–Si–C15	101.86(9)	C11B–C10B–C9B	120.2(8)		

11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. 25: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von *rac*-**50**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si1	5585(1)	2212(1)	2633(1)	36(1)	C4	6492(1)	1168(1)	2193(1)	30(1)
O1	6781(1)	-1036(1)	1423(1)	35(1)	C5	6226(1)	1086(1)	1561(1)	24(1)
O2	7699(1)	467(1)	970(1)	36(1)	C6	6925(1)	59(1)	1305(1)	25(1)
O3	5956(1)	3743(1)	625(1)	34(1)	C7	5769(1)	2736(1)	864(1)	26(1)
O4	4948(1)	1977(1)	732(1)	34(1)	C8	4111(1)	2340(2)	310(1)	38(1)
N	6364(1)	2302(1)	1294(1)	25(1)	C9	3357(2)	1213(2)	331(1)	66(1)
C1	4276(1)	2519(2)	2260(1)	50(1)	C10	4625(2)	2474(2)	-264(1)	57(1)
C2	6264(2)	3736(2)	2775(1)	70(1)	C11	3536(2)	3521(2)	495(1)	57(1)
C3	5310(3)	1370(3)	3304(1)	84(1)					

Tab. 26: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von *rac*-**50**.

Si1–C2	1.858(2)	C8–C10	1.512(3)	C6–C5–C4	108.16(11)
Si1–C3	1.860(2)	C8–C9	1.520(3)	O1–C6–O2	124.30(13)
Si1–C1	1.871(2)			O1–C6–C5	121.16(12)
Si1–C4	1.8937(15)	C2–Si1–C3	110.44(13)	O2–C6–C5	114.49(12)
O1–C6	1.2143(18)	C2–Si1–C1	108.74(10)	O3–C7–O4	124.21(12)
O2–C6	1.3161(17)	C3–Si1–C1	109.51(12)	O3–C7–N	123.22(13)
O3–C7	1.2352(18)	C2–Si1–C4	110.40(8)	O4–C7–N	112.55(12)
O4–C7	1.3334(17)	C3–Si1–C4	107.33(10)	O4–C8–C11	110.26(14)
O4–C8	1.4890(18)	C1–Si1–C4	110.42(8)	O4–C8–C10	110.06(14)
N–C7	1.3411(18)	C7–O4–C8	121.68(12)	C11–C8–C10	112.35(17)
N–C5	1.4531(18)	C7–N–C5	125.29(12)	O4–C8–C9	101.29(13)
C4–C5	1.538(2)	C5–C4–Si1	116.57(10)	C11–C8–C9	111.28(17)
C5–C6	1.5210(19)	N–C5–C6	113.66(11)	C10–C8–C9	111.07(17)
C8–C11	1.510(3)	N–C5–C4	110.55(11)		

Tab. 27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von *rac*-**52**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	3666(1)	625(1)	3328(1)	37(1)	C5	1502(1)	422(2)	3027(1)	27(1)
O3	1507(1)	-2494(1)	4083(1)	28(1)	C6	431(1)	1047(2)	2538(1)	28(1)
O1	324(1)	1259(2)	1805(1)	32(1)	C4	2324(1)	1350(2)	2769(1)	32(1)
O4	1759(1)	-112(2)	5001(1)	32(1)	C7	1667(1)	2884(2)	4081(1)	35(1)
N	1664(1)	800(2)	3832(1)	27(1)	C11	827(1)	-2686(3)	5432(1)	49(1)
C8	1627(1)	-729(2)	4291(1)	24(1)	C9	1810(1)	-1538(3)	5619(1)	34(1)
O2	-241(1)	1267(2)	2790(1)	40(1)	C3	4167(2)	1911(3)	4274(1)	55(1)

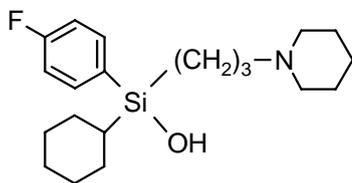
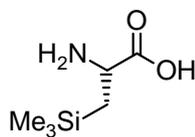
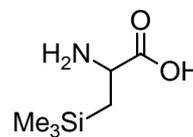
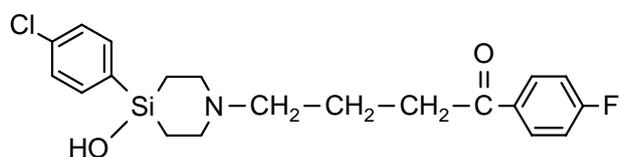
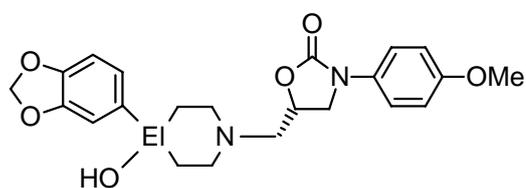
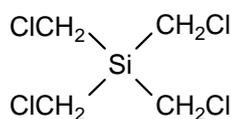
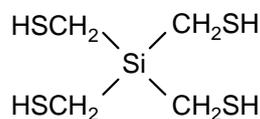
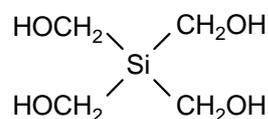
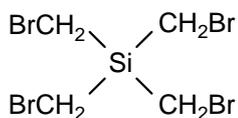
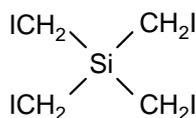
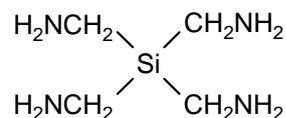
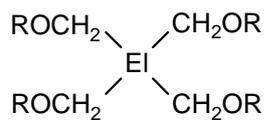
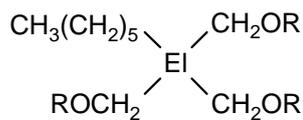
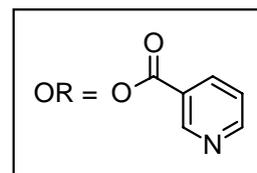
11. Daten zu den Kristallstrukturanalysen

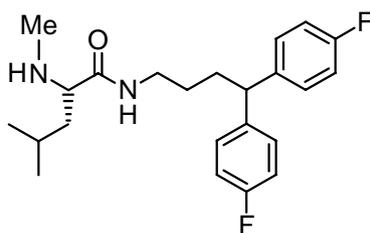
C10	2710(2)	-2899(3)	5758(1)	50(1)	C1	3746(2)	-2135(3)	3466(1)	53(1)
C2	4426(2)	1449(4)	2736(1)	56(1)	C12	1953(2)	-157(3)	6293(1)	54(1)

Tab. 28: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von *rac*-52.

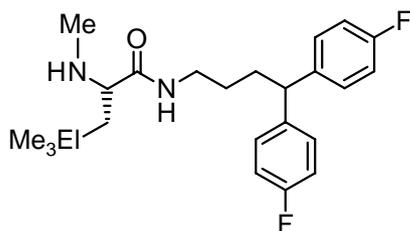
Si–C3	1.868(2)	C9–C10	1.515(3)	O4–C8–N	111.73(12)
Si–C1	1.868(2)	C9–C12	1.518(3)	N–C5–C6	109.61(13)
Si–C2	1.870(2)			N–C5–C4	112.53(13)
Si–C4	1.8877(17)	C3–Si–C1	110.03(11)	C6–C5–C4	113.83(13)
O3–C8	1.2394(18)	C3–Si–C2	108.13(11)	O2–C6–O1	124.20(15)
O1–C6	1.328(2)	C1–Si–C2	110.77(11)	O2–C6–C5	123.56(15)
O4–C8	1.3345(19)	C3–Si–C4	112.53(9)	O1–C6–C5	112.21(14)
O4–C9	1.479(2)	C1–Si–C4	109.46(8)	C5–C4–Si	116.77(11)
N–C8	1.3489(19)	C2–Si–C4	105.85(9)	O4–C9–C10	109.56(15)
N–C5	1.458(2)	C8–O4–C9	121.48(12)	O4–C9–C12	101.88(14)
N–C7	1.4728(19)	C8–N–C5	119.60(12)	C10–C9–C12	111.24(15)
O2–C6	1.205(2)	C8–N–C7	121.16(14)	O4–C9–C11	110.79(13)
C5–C6	1.533(2)	C5–N–C7	118.16(12)	C10–C9–C11	112.50(16)
C5–C4	1.535(2)	O3–C8–O4	124.35(14)	C12–C9–C11	110.37(17)
C11–C9	1.521(2)	O3–C8–N	123.90(14)		

12. Formelregister

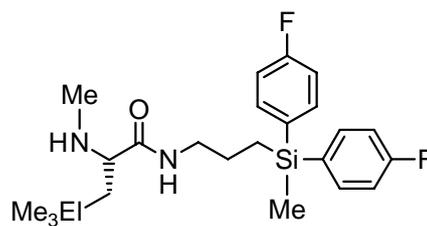
*rac-1**(R)-2**rac-2*Sila-haloperidol (**3**)El = C: Panamesine (**4a**)El = Si: Sila-panamesine (**4b**)**5****6****7****8****9****10**El = C: Niceritrol (**11a**)El = Si: Sila-niceritrol (**11b**)El = C: Hepronicate (**12a**)El = Si: Sila-hepronicate (**12b**)



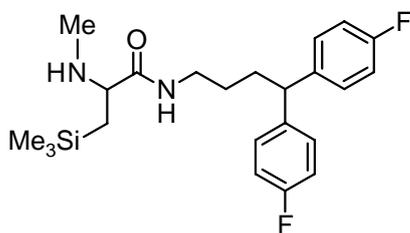
(S)-13



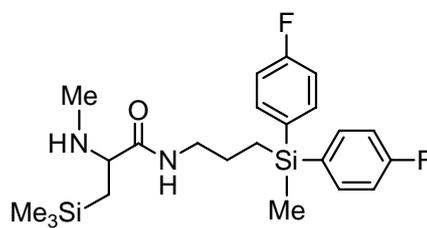
EI = C: (S)-14a
EI = Si: (R)-14b



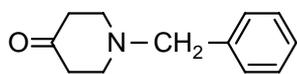
EI = C: (S)-15a
EI = Si: (R)-15b



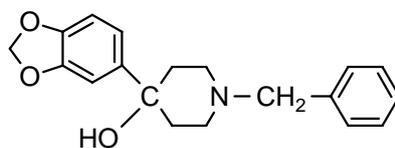
rac-14b



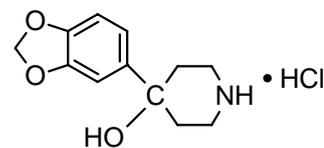
rac-15b



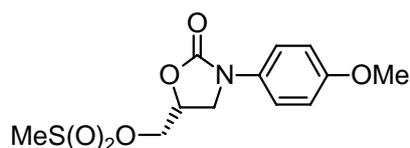
16



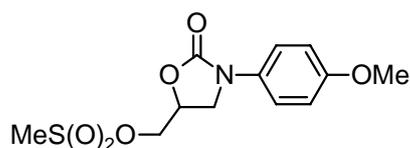
17



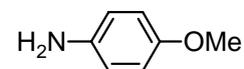
18



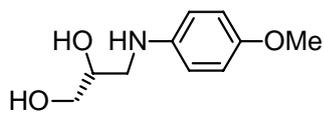
(R)-19



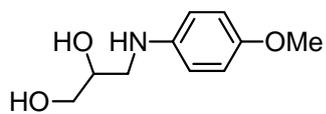
rac-19



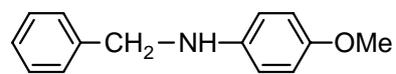
20



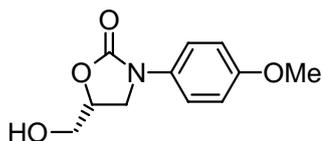
(R)-21



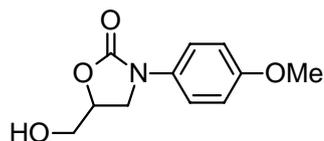
rac-21



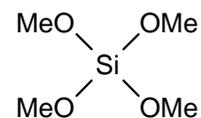
22



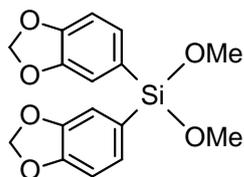
(R)-23



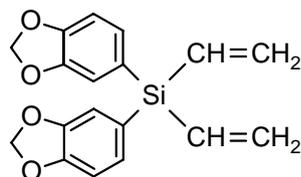
rac-23



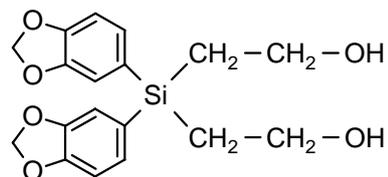
24



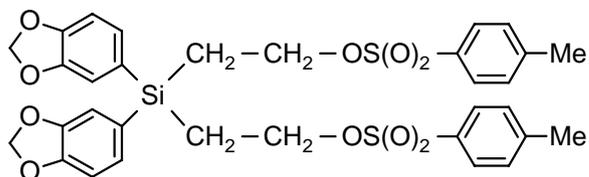
25



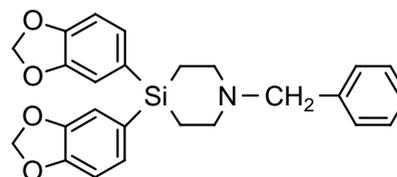
26



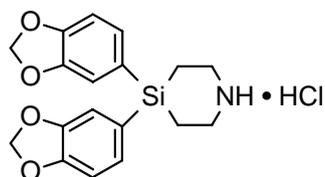
27



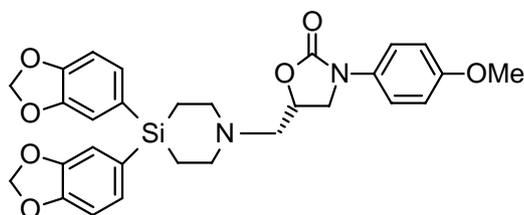
28



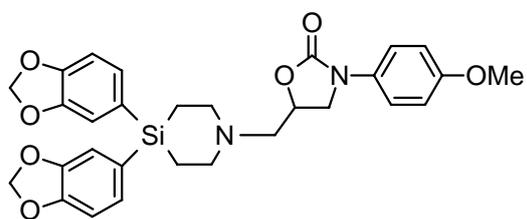
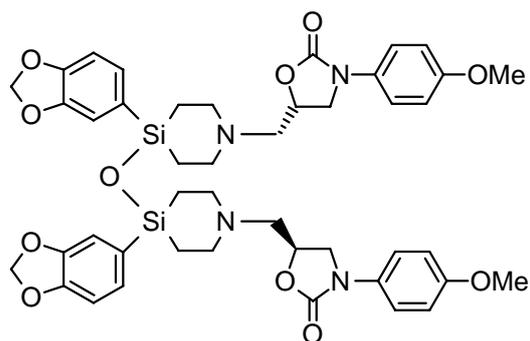
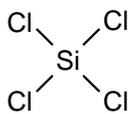
29



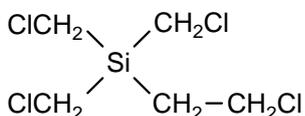
30



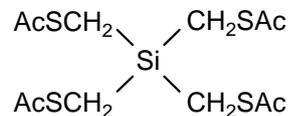
(S)-31

*rac*-31*(S,S)*-32

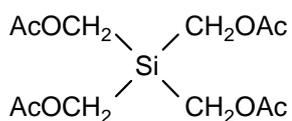
33



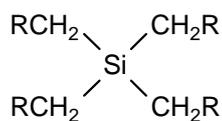
34



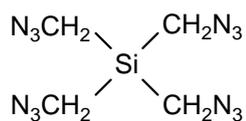
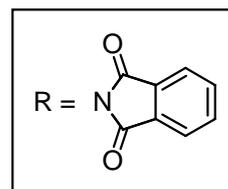
35



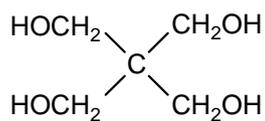
36



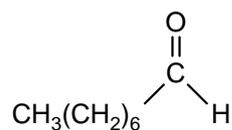
37



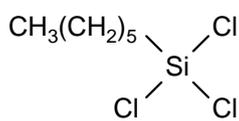
38



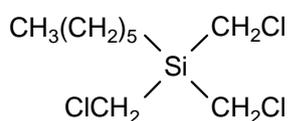
39



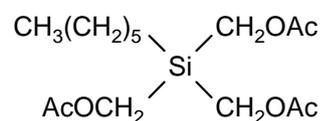
40



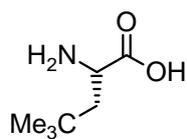
41



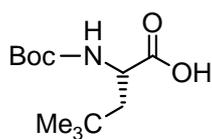
42



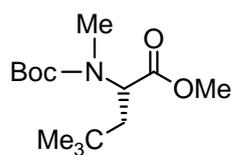
43



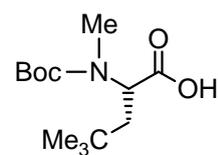
(S)-44



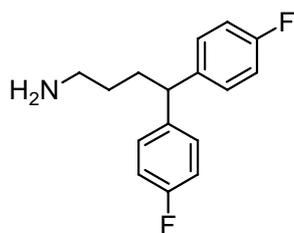
(S)-45



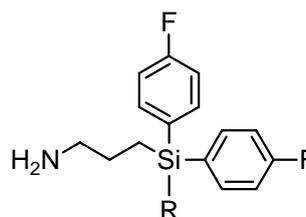
(S)-46



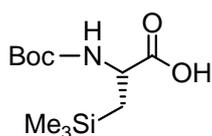
(S)-47



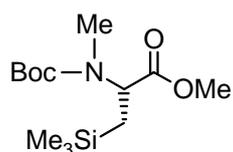
48



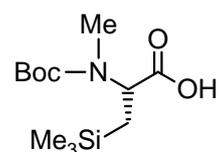
49



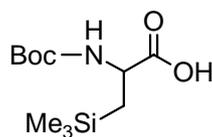
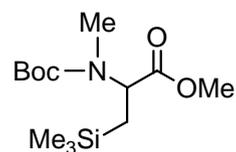
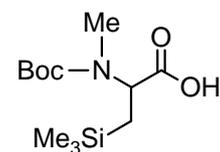
(R)-50



(R)-51



(R)-52

*rac*-50*rac*-51*rac*-52

Boc = C(O)OtBu

13. Literaturverzeichnis

- (1) Übersichtsartikel über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, *6*, 526–543. (b) G. A. Showell, J. S. Mills, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 551–556. (c) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert Opin. Investig. Drugs* **2004**, *13*, 1149–1157. (d) P. Englebienne, A. Van Hoonacker, C. V. Herst, *Drug Design Rev. – Online* **2005**, *2*, 467–483.
- (2) Originalpublikationen über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) R. Tacke, M. Merget, R. Bertermann, M. Bernd, T. Beckers, T. Reissmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 3486–3497. (b) M. Merget, K. Günther, M. Bernd, E. Günther, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 183–194. (c) R. Tacke, T. Kornek, T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, M. Pülm, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 140–165. (d) R. Tacke, V. I. Handmann, K. Kreuzmann, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Organometallics* **2002**, *21*, 3727–3732. (e) R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35–39. (f) R. Tacke, V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, M. Penka, C. Seyfried, *Organometallics* **2003**, *22*, 916–924. (g) T. Heinrich, C. Burschka, J. Warneck, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 361–366. (h) R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468–4477. (i) R. Tacke, T. Schmid, M. Penka, C. Burschka, W. Bains, J. Warneck, *Organometallics* **2004**, *23*, 4915–4923. (j) J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, I. Fleming, C. Gaudon, D. Ivanova, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Organometallics* **2005**, *24*, 3192–3199. (k) 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. (l) G. A. Showell, M. J. Barnes, J. O. Daiss, J. S. Mills, J. G. Montana, R. Tacke, J. B. H. Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 2555–2558.
- (3) (a) R. Tacke, H. Linoh, H. Zilch, J. Wess, U. Moser, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2223–2228. (b) G. Lambrecht, R. Feifel, B. Forth, C. Strohmam, R. Tacke, E. Mutschler, *Eur. J. Pharmacol.* **1988**, *152*, 193–194. (c) M. Waelbroeck, M. Tastenoy, J. Camus, J. Christophe, C. Strohmam, H. Linoh, H. Zilch, R. Tacke, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Br. J. Pharmacol.* **1989**, *98*, 197–205. (d) N. M. Rettenmayr, J. F. Rodrigues de Miranda, N. V. M. Rijntjes, F. G. M. Russel, C. A. M. van Ginneken, C. Strohmam, R. Tacke, G. Lambrecht, E. Mutschler, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1990**, *342*, 146–152. (e) M. Waelbroeck, J. Camus, M. Tastenoy, E. Mutschler, C. Strohmam, R. Tacke, G. Lambrecht, J. Christophe, *Eur. J. Pharmacol. Mol. Pharmacol. Sect.* **1991**, *206*, 95–103.

- (f) R. Tacke, K. Mahner, C. Strohmann, B. Forth, E. Mutschler, T. Friebe, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 339–353.
- (4) (a) U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 922–923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 863–864. (b) U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, K.-O. Westphalen, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 696–708. (c) U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 205–206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 212–213. (d) U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 793–795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 798–800. (e) U. Schöllkopf, H. J. Neubauer, U. Groth, *Synthesis* **1982**, 864–866. (f) U. Schöllkopf, J. Nozulak, U. Groth, *Synthesis* **1982**, 868–870. (g) U. Schöllkopf, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2085–2091. (h) U. Schöllkopf, U. Groth, M. R. Gull, J. Nozulak, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1133–1151.
- (5) J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, 23, 4987–4994.
- (6) J. O. Daiss, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2005**.
- (7) H. Prücher, R. Gottschlich, A. Haase, M. Stohrer, C. Seyfried, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, 2, 165–170.
- (8) G. D. Bartoszyk, H. M. Bender, J. Hellmann, C. Schnorr, C. A. Seyfried, *CNS Drug Reviews* **1996**, 2, 175–194.
- (9) C. Van Amsterdam (Erfinder; Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany), WO 02/30422 A1, 18. April 2002.
- (10) N. Dahmen, V. Fischer, P. Hödl, D. Rujescu, S. Reuss, G. D. Bartoszyk, C. Hiemke, *Eur. Neuropsychopharmacol.* **1996**, 6, 237–243.
- (11) J. Maj, Z. Rogóż, G. Skuza, H. Mazela, *Eur. J. Pharmacol.* **1996**, 315, 235–243.
- (12) G. Skuza, Z. Rogóż, *Pol. J. Pharmacol.* **1997**, 49, 329–335.
- (13) G. Skuza, Z. Rogóż, K. Golembiowska, *Pol. J. Pharmacol.* **1997**, 49, 489–493.
- (14) G. Skuza, K. Golembiowska, K. Wędzony, *Pol. J. Pharmacol.* **1998**, 50, 61–64.
- (15) G. Skuza, W. Kolasiewicz, M. Dzedzicka-Wasylewska, W. Margas, *Pol. J. Pharmacol.* **1998**, 50, 399–406.
- (16) G. Skuza, *Pol. J. Pharmacol.* **1999**, 51, 477–483.
- (17) R.-M. Frieboes, H. Murck, K. Wiedemann, F. Holsboer, A. Steiger, *Psychopharmacology (Berlin)* **1997**, 132, 82–88.
- (18) R.-M. Frieboes, H. Murck, I. Antonijevic, T. Kraus, D. Hinze-Selch, T. Pollmächer, A. Steiger, *Psychopharmacology (Berlin)* **1999**, 141, 107–110.
- (19) G. Gründer, M.-J. Müller, J. Andreas, N. Heydari, H. Wetzels, R. Schlösser, S. Schlegel, O. Nickel, D. Eissner, O. Benkert, *Psychopharmacology (Berlin)* **1999**, 146, 81–86.

-
- (20) M. T. Huber, U. Gotthardt, W. Schreiber, J.-C. Krieg, *Pharmacopsychiatry* **1999**, *32*, 68–72.
- (21) M. J. Müller, G. Gründer, H. Wetzel, F. Müller-Siecheneder, P. Marx-Dannigkeit, O. Benkert, *Psychiatry Res.* **1999**, *89*, 275–280.
- (22) I. Richter, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- (23) E. Granzer in *Arzneimittel – Entwicklung, Wirkung, Darstellung, Bd. 2* (Hrsg.: G. Ehrhart, H. Ruschig), Verlag Chemie, Weinheim, Germany, **1972**, S. 429.
- (24) C. O. Badgett, C. F. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2907.
- (25) Aktiebolaget Bofors, GB 1022880, 16. März 1966.
- (26) M. Nakanishi, R. Kobayashi, K. Arimura (Erfinder; Hoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd., Osaka, Japan), US Pat. 3384642, 21. Mai 1968.
- (27) B. Cox, J. C. Denyer, *Exp. Opin. Ther. Patents* **1998**, *8*, 1237–1250.
- (28) M. Williams, E. A. Kowaluk, S. P. Arneric, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 1481–1500.
- (29) Y. Song, S. S. Bowersox, D. T. Connor, D. J. Dooley, S. M. Lotarski, T. Malone, G. Miljanich, E. Millerman, M. F. Rafferty, D. Rock, B. D. Roth, J. Schmidt, S. Stoehr, B. G. Szoke, C. Taylor, M. Vartanian, Y.-X. Wang, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3474–3477.
- (30) H. Prücher, H. Böttcher, C. Seyfried, A. Haase, K.-O. Minck, R. Gottschlich (Erfinder; Merck Patent GmbH, Darmstadt, Germany), DE 4017211 A1, 5. Dezember 1991.
- (31) W. Heffe, F. Hunziker, K. Thoma (Erfinder; Wander AG, Bern, Switzerland), DT 2444972 A1, 3. April 1975.
- (32) K. S. Gates, R. B. Silverman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9364–9372.
- (33) Verbindung **28** zeigte eine eingeschränkte Stabilität; sie konnte bei 20 °C für maximal 24 h gelagert werden. Danach trat Zersetzung ein, was an einer beginnenden Verfärbung nach lila zu erkennen war.
- (34) Eine Übersicht über die Methode bietet: S. J. Gaskell, *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 677–688.
- (35) W. H. Pirkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1837.
- (36) D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *19*, 1441–1457.
- (37) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1143–1148.
- (38) T. Kobayashi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1990**, *9*, 2201–2203.
- (39) T. Kobayashi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1991**, *10*, 1960–1964.
- (40) V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 19–25.
- (41) J. Goubeau, H. D. Fromm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *317*, 41–53.
- (42) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**.
- (43) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.

- (44) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- (45) Die Wasserstoff-Brückenbindungen wurden mit Hilfe des Programms PLATON analysiert. A. L. Spek, PLATON; Universität Utrecht, Niederlande, **1998**.
- (46) D. Semmingsen, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, *42*, 279–283.
- (47) 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.
- (48) P. Klæboe, B. Klewe, K. Martinsen, C. J. Nielsen, D. L. Powell, D. J. Stubbles, *J. Mol. Struct.* **1986**, *140*, 1–18.
- (49) G. Wagner, G. Dengel, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 382–396.
- (50) O. Hassel, L. Strömme, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1938**, *38*, 349–355.
- (51) T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, B. Wagner, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 33–47.
- (52) Bei 22 °C wurden zwei Konformere detektiert. Aus diesem Grund wurden die NMR-Spektren bei höherer Temperatur aufgenommen.
- (53) T. Heinrich, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2004**.

Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Tacke für die interessante Themenstellung und die erstklassige Betreuung herzlich bedanken. Der gewährte wissenschaftliche Freiraum, die fachlichen Diskussionen und das allmorgendliche „Was gibt's Neues?“ erzeugten eine außerordentlich fruchtbare Arbeitsatmosphäre!

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen gilt ein besonderer Dank Herrn Dr. C. Burschka, der sich auch durch die Vielzahl der gemessenen Zwillinge nicht entmutigen ließ und immer ein offenes Ohr für Fragen hatte.

Ohne die Messung der NMR-Spektren durch Herrn Dr. R. Bertermann und Frau M.-L. Schäfer sowie die Suche nach dem Signal 443 am Massenspektrometer durch Herrn Dr. S. A. Wagner wäre diese Arbeit niemals möglich gewesen. Vielen Dank!

Ferner bedanke ich mich bei Frau R. Schedl, Herrn C.-P. Kneis und Frau L. Michels für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herr B. Fertig machte seinem Namen alle Ehre und hatte sämtliche zerstörten Glasgeräte zum richtigen Zeitpunkt wieder Fertig!

Bedanken möchte ich mich auch bei unseren Sekretärinnen Frau L. Tietze und Frau I. Pross.

Für die freundliche Unterstützung sei den Mitarbeitern der Werkstatt und der Chemikalienausgabe herzlich gedankt.

Danken möchte ich außerdem den F-Praktikanten Frau I. Müller und Herr D. Troegel.

Den in unserem Arbeitskreis beschäftigten Laboranten Frau S. Scheckenbach, Herrn L. Richter und vor allem Herrn F. Möller gebührt ebenfalls ein herzliches Dankeschön.

Allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreises – als da wären Frau Dr. V.-I. Handmann, Herr Dr. A. Biller, Herr Dr. T. Heinrich, Herr Dr. O. Seiler, Herr Dr. T. Schmid, Herr Dr. J. O. Daiß, Frau Dr. S. Dragota, Herr M. Penka, Herr P. Lippert, Herr F. Popp, Herr V. Müller, Frau E. Erbach, Frau J. Nätscher, Frau B. Müller, Herr B. Theis, Herr D. Tebbe, Herr B. Nguyen, Herr Dr. L. Doszczak, Herr S. Metz, Herr M. Fischer, Herr S. Falgner, Frau A. Jahnke, Frau S. Cota und Herr M. Büttner – danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, das Feiern gelungener Tage und die Aufmunterung an weniger gelungenen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, ohne deren Unterstützung dieses Studium niemals möglich gewesen wäre!

Lebenslauf

Name: Rainer Ilg
Geburtsdatum: 05.04.1974
Geburtsort: Ellwangen / Jagst
Eltern: Karl Ilg und Eleonore Ilg, geb. Jörg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig
Kinder: Laura Carina Koch, geb. 12.01.2000

Schulischer Werdegang

08.1980 – 06.1984 Grundschule in Neuler
08.1984 – 05.1993 Peutinger-Gymnasium in Ellwangen / Jagst
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

09.1993 – 11.1994 Behindertenheim Rabenhof Ellwangen / Jagst

Berufsausbildung

08.1994 – 08.1997 Ausbildung zum Tischler
Abschluß: Geselle

Studium

10.1997 – 12.2002 Studium der Chemie an der Universität Würzburg
11.1999 Diplom-Vorprüfung
02.2002 Diplom-Hauptprüfung
04.2002 – 12.2002 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
12.2002 Diplom in Chemie
01.2003 – 06.2006 Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Tätigkeiten an der Universität Würzburg

04.2001 – 07.2001 Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie
04.2002 – 12.2002 Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie
01.2003 – 06.2006 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie

Auszeichnungen

07.2000 Fakultätspreis der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität
Würzburg

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Zeitschriftenbeiträge

T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke

„Enantiopure Chiral Derivatives of the Fragrance Materials Majantol and Sila-majantol: A Bioisosteric Carbon/Silicon Switch with Drastic Effects on the Sensory Characteristics“
Organometallics **2003**, *22*, 4343–4346.

J. O. Daiss, K. A. Barth, C. Burschka, P. Hey, R. Ilg, K. Klemm, I. Richter, S. A. Wagner, R. Tacke
„Synthesis of the Multifunctional (Chloromethyl)silanes $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, $\text{RSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-Trimethoxyphenyl}$), $\text{ClSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, $\text{MeOSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_4$, and $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ “
Organometallics **2004**, *23*, 5193–5197.

R. Ilg, D. Troegel, C. Burschka, R. Tacke

„Tetrafunctional Silanes of the Formula Type $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_4$ ($\text{X} = \text{SAc}$, SH , OAc , OH , Br , I)“
Organometallics **2006**, *25*, 548–551.

R. Ilg, C. Burschka, D. Schepmann, B. Wunsch, R. Tacke

„Synthesis and Pharmacological Characterization of Sila-panamesine, a Sila-Analogue of the σ Receptor Ligand Panamesine (EMD 57445)“
eingereicht

Posterbeiträge

J. O. Daiß, T. Schmid, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke

„Syntheses and Sensory Characteristics of the (*R*)- and (*S*)-Enantiomers of Chiral Majantol and Sila-majantol Derivatives“
13th International Symposium on Organosilicon Chemistry – 35th Organosilicon Symposium, 25.–30. September 2002, Guanajuato, Mexiko, Nr. P1-48.

R. Ilg, D. Troegel, C. Burschka, R. Tacke

„The Multifunctional Silanes $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SAc})_4$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_4$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{OAc})_4$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{Br})_4$, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{I})_4$, and $\text{Si}(\text{CH}_2\text{N}_3)_4$ “
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry – 3rd European Organosilicon Days, Würzburg, 31. Juli–6. August 2005.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

SYNTHESE NEUARTIGER SILICIUMORGANISCHER WIRKSTOFFE UND SILICIUMHALTIGER SYNTHESBAUSTEINE

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg,

.....
Rainer Ilg