

**Darstellung von Sila-Analoga und siliciumhaltigen Derivaten
von Wirk- und Riechstoffen sowie α -Aminosäuren
im Rahmen von Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Thomas Schmid
aus Heilbronn

Würzburg 2004

Eingereicht am: 29. März 2004
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Tacke
2. Gutachter: PD Dr. C. Strohmann
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. R. Tacke
2. Prüfer: PD Dr. C. Strohmann
3. Prüfer: Prof. Dr. W. Dekant
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 18. Juni 2004

Doktorurkunde ausgehändigt am:

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Siliciumhaltige Analoga der H₁-Histaminantagonisten	
	Terfenadin und Fexofenadin	8
3.1	Darstellung der Vorstufen.....	8
3.1.1	Darstellung von Azacyclonol (18) und N-Methylazacyclonol (19) — Vorstufen für die Synthese von rac-Terfenadin (rac- 12) und rac-Sila- terfenadin-B (rac- 16)	8
3.1.2	Darstellung von Sila-azacyclonol (20) — Vorstufen für die Synthese von rac-Sila-terfenadin-A (rac- 13), rac-Sila-fexofenadin (rac- 15) und rac-Disila- terfenadin (rac- 17)	9
3.1.3	Darstellung von N-Methyl-sila-azacyclonol (21) — Vorstufen für die Synthese von rac-Sila-terfenadin-A (rac- 13), rac-Sila-fexofenadin (rac- 15) und rac-Disila-terfenadin (rac- 17)	11
3.2	Darstellung der Zielverbindungen	12
3.2.1	Darstellung von rac-Sila-Terfenadin-A (rac- 13)	12
3.2.2	Darstellung von rac-Sila-Terfenadin-B (rac- 16)	16
3.2.3	Darstellung von rac-Disila-Terfenadin (rac- 17)	18
3.2.4	Darstellung der Stammverbindung rac-Terfenadin (rac- 12).....	18
3.2.5	Darstellung von rac-Sila-Fexofenadin (rac- 15).....	19
4	Silicium- und germaniumhaltige Analoga und Derivate	
	des Riechstoffs Majantol	23
4.1	Synthesen	23
4.1.1	Darstellung von Majantol (22).....	23
4.1.2	Darstellung von Sila-majantol (23).....	24
4.1.3	Darstellung von Germa-majantol (24).....	25
4.1.4	Darstellung chiraler Derivate von Majantol (22) und Sila-majantol (23)	26
4.1.4.1	Darstellung von rac-2-Methyl-2-(3-methylbenzyl)-but-3-en-1-ol (rac- 25).....	26
4.1.4.2	Darstellung von rac-(Hydroxymethyl)methyl-(3-methylbenzyl)- vinylsilan (rac- 26)	27

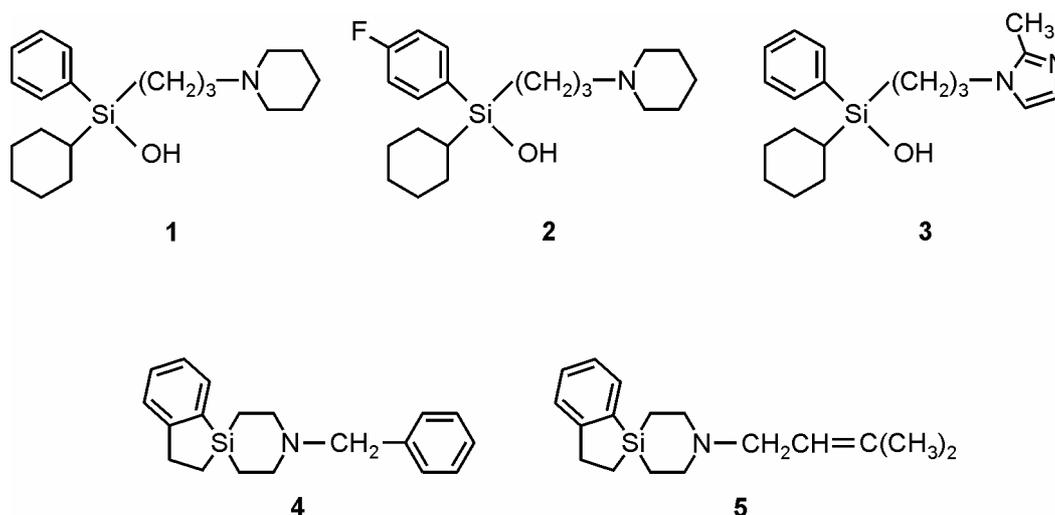
4.1.4.3	<i>Trennung der racemischen Verbindungen rac-25 und rac-26 in die Enantiomere</i>	28
4.2	Bestimmung der Enantiomerenreinheiten.....	28
4.3	Chiroptische Messungen.....	29
4.4	Theoretische Untersuchungen.....	30
4.5	Geruchliche Charakterisierungen.....	31
4.5.1	<i>Geruchscharakteristika von Majantol (22), Sila-majantol (23) und Germa-majantol (24)</i>	32
4.5.2	<i>Geruchscharakteristika von (+)-25, (-)-25, (+)-26 und (-)-26</i>	33
5	Sila-Linalool als siliciumhaltiges Analogon eines Insektenpheromons	34
5.1	Synthesen.....	34
5.1.1	<i>Darstellung von rac-Linalool (rac-27)</i>	34
5.1.2	<i>Darstellung von rac-Sila-linalool (rac-28)</i>	34
5.2	Geruchliche Charakterisierung	36
5.3	Gaschromatographische Trennung der Enantiomere und GC/EAD-Messungen	37
6	Siliciumhaltige α-Aminosäuren und deren Immobilisierung auf Kieselgel	40
6.1	Vorarbeiten	40
6.2	Synthesen	42
6.2.1	<i>Darstellung der für die Synthese der α-Aminosäureester rac-34, rac-35 und rac-36 benötigten Ausgangsprodukte</i>	42
6.2.1.1	<i>Darstellung von (Chlormethyl)dimethyl(phenyl)silan (120)</i>	42
6.2.1.2	<i>Darstellung von (Chlormethyl)methyldiphenylsilan (122)</i>	42
6.2.1.3	<i>Darstellung von (Chlormethyl)triphenylsilan (124)</i>	43
6.2.2	<i>Darstellung der Aminosäureester rac-34, rac-35 und rac-36</i>	43
6.2.3	<i>Hydrolyse der α-Aminosäureethylester rac-34, rac-35 und rac-36</i>	44
6.2.4	<i>Umsetzungen mit Kieselgel</i>	45
6.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	46
6.4	Elektronenmikroskopische Messungen	51
7	Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen	52
7.1	Kristallstrukturanalyse von <i>N</i> -Methylazacyclonol (19).....	52
7.2	Kristallstrukturanalyse von <i>N</i> -Methyl-sila-azacyclonol-Dichlormethan (21·CH ₂ Cl ₂) .	53

7.3 Kristallstrukturanalyse von Majantol (22)	56
7.4 Kristallstrukturanalyse von Sila-majantol (23)	57
7.5 Kristallstrukturanalyse von Germa-majantol (24)	58
7.6 Kristallstrukturanalyse von 4-(Fluordiphenylsilyl)piperidiniumchlorid (46)	61
7.7 Kristallstrukturanalyse von Methoxydiphenyl(piperidin-4-yl)silan (47)	63
7.8 Kristallstrukturanalyse von [1-Ethoxycarbonyl]piperidin-4-yl]diphenylsilanol (49) ...	64
8 Zusammenfassung	66
9 Summary	74
10 Experimenteller Teil	81
10.1 Arbeits- und Messtechnik	81
<i>10.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen</i>	81
<i>10.1.2 Messtechnik</i>	82
10.2 Synthesen	85
10.3 Spezielle experimentelle Verfahren	129
11 Literaturverzeichnis	132
Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen	139
Anhang B: Formelregister	154
Danksagung	161
Lebenslauf	163
Wissenschaftliche Veröffentlichungen	165
Erklärung	167

1 EINLEITUNG

Die Entwicklung und die Durchführung von Synthesen silicium- und germaniumhaltiger Wirkstoffe im Zusammenhang mit Untersuchungen zur C/Si/Ge-Bioisosterie stellen einen Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten unserer Arbeitsgruppe dar.^[1–48] Hierbei findet an zentraler Stelle eines Wirkstoffmoleküls eine gezielte Substitution eines Kohlenstoff-Atoms durch ein Silicium- bzw. Germanium-Atom statt. Durch die unterschiedlichen Eigenschaften des C-, Si- und Ge-Atoms, wie z.B. die verschiedenen kovalenten Radien und Elektronegativitäten, werden in der Regel auch die Eigenschaften des Gesamtmoleküls im Hinblick auf die pharmakologischen Eigenschaften verändert, im günstigsten Fall sogar verbessert.

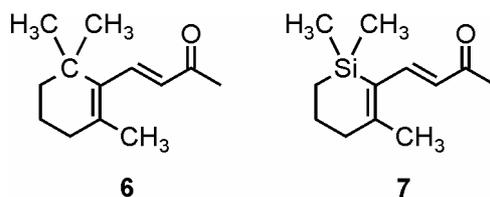
In diesem Sinne modifiziert konnten in der Vergangenheit bereits verschiedenste Wirkstoffe erhalten werden, wie z.B. die Muskarinantagonisten *rac-1*,^[15] *rac-2*^[34] und *rac-3*^[44] oder die σ -Rezeptorliganden **4**^[45] und **5**,^[45] mit teilweise deutlich verbesserten pharmakologischen Eigenschaften im Vergleich zu den Kohlenstoff-Muttersubstanzen — im Falle der genannten Muskarinantagonisten beispielsweise bezüglich ihrer größeren M₃-Selektivität.



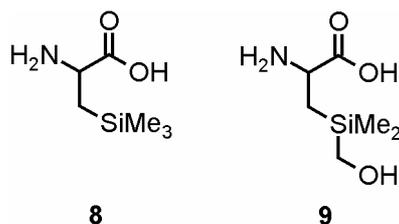
Inzwischen werden sowohl *rac-1* als auch *rac-2* weltweit in der Pharmakologie und experimentellen Medizin zur Klassifizierung von Muskarinrezeptor-Subtypen eingesetzt.^[26, 27, 34, 49–61] Das Konzept der Sila-Substitution wurde in Arbeiten neueren Datums auch auf Studien zur N⁺/Si-Bioisosterie erweitert.^[62]

Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie hatten in der Vergangenheit aber nicht nur pharmazeutische Wirkstoffe zum Gegenstand, sondern auch in anderer Weise biologisch wirksame Substanzen, beispielsweise Riechstoffe,^[63–78] wobei der Einfluss der Sila-

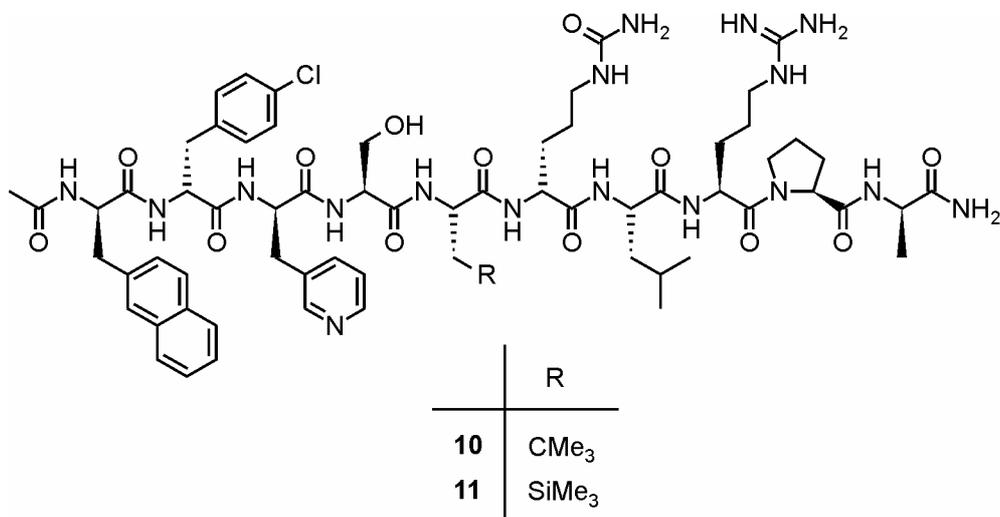
Substitution auf die geruchlichen Eigenschaften studiert wurde. Als Beispiel sei hier das siliciumhaltige Pendant des β -Ionons (**6**), Sila- β -ionon (**7**), genannt.^[69]



Auch siliciumhaltige α -Aminosäuren und davon abgeleitete Peptide waren Gegenstand von Untersuchungen zur Bioorganosiliciumchemie.^[79] So konnte die durch *Schöllkopf* etablierte Synthese von α -Aminosäuren, das sog. Bislactimether-Verfahren,^[80–87] zur Darstellung chiraler^[88, 89] und racemischer^[89, 90] siliciumhaltiger α -Aminosäuren angewendet und in letzterem Fall im Hinblick auf die Synthesestrategie systematisch verbessert werden. Zahlreiche siliciumhaltige α -Aminosäuren konnten so zugänglich gemacht werden, als Beispiele seien nur die Vertreter **8** und **9** genannt.



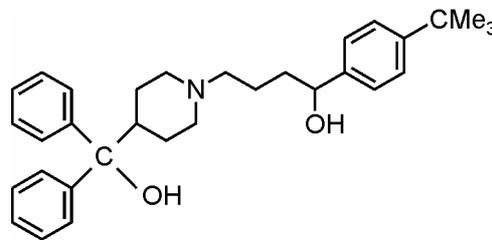
Die erstgenannte Verbindung wurde in enantiomerenreiner Form ((*R*)-**8**) auch erfolgreich zur Modifizierung des GnRH-Antagonisten **10** eingesetzt.^[88] Das durch den Einbau von (*R*)-**8** erhaltene Derivat **11** weist eine ungefähr sechsmal längere Wirkungsdauer als die Kohlenstoff-Stammverbindung **10** auf.



2 ZIELSETZUNG

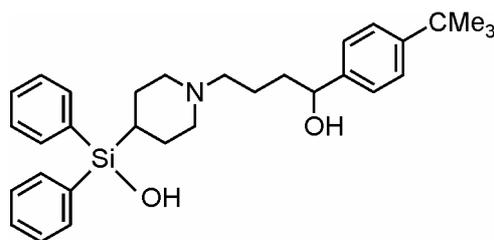
Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe zur C/Si- bzw. C/Si/Ge-Bioisosterie^[1-48, 88-90] sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitere Beiträge zu diesem Themenschwerpunkt geleistet werden. Dabei sollte der Einfluss einer Sila- bzw. Germa-Substitution sowohl auf bekannte pharmazeutische Wirkstoffe als auch auf Riechstoffe untersucht werden.

Einen Wirkstoff, bei dem ein C/Si-Austausch im Hinblick auf eine verbesserte Wirksamkeit lohnenswert erschien, stellte der H₁-Histaminantagonist *rac*-Terfenadin (*rac*-**12**) dar, der bis vor kurzem noch Anwendung bei der Behandlung saisonaler Rhinitis oder anderer histaminvermittelter Allergien fand.



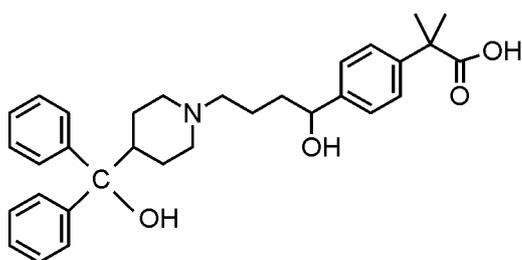
12

Untersuchungen zur Wirksamkeit dieser Verbindung haben gezeigt, dass der Hydroxydiphenylmethyl-Rest des Terfenadins eine pharmakophore Einheit darstellt.^[91] Der Ersatz der Hydroxy-Funktion durch ein Wasserstoff-Atom in diesem Rest führt z.B. zu einer fast vollständigen Einbuße der pharmakologischen Wirksamkeit.^[92] Somit sollten auch andere strukturelle Veränderungen des genannten Pharmakophors die pharmakologischen Eigenschaften des Histaminantagonisten *rac*-**12** beeinflussen. Ein Ersatz des zentralen Kohlenstoff-Atoms des Pharmakophors durch ein Silicium-Atom wäre eine solche Veränderung, die u.a. die Acidität der Hydroxy-Gruppierung — und damit ggf. die Rezeptoraffinität — erhöhen würde. Die resultierende Silicium-Verbindung, im folgenden als *rac*-Sila-terfenadin-A (*rac*-**13**) bezeichnet, sollte im Rahmen dieser Arbeit dargestellt und mit der Kohlenstoff-Muttersubstanz *rac*-Terfenadin (*rac*-**12**) vergleichend pharmakologisch untersucht werden.

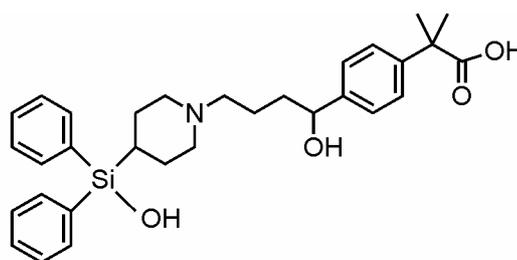


13

Die eigentliche Wirkung von Terfenadin wird *in vivo* von dem an der *tert*-Butyl-Gruppe zur Carbonsäure oxidierten Metaboliten (Terfenadin-Carboxylat) getragen.^[93] Dieser wurde mittlerweile auch präparativ zugänglich gemacht und ist unter dem Namen *rac*-Fexofenadin (*rac*-14) als H₁-Histaminantagonist im Handel. Ernste kardiovaskuläre Nebenwirkungen, wie sie bei der Verabreichung von *rac*-12 auftreten können, werden bei *rac*-14 nicht beobachtet. Das entsprechende Sila-Analogon *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-15) stellte daher ebenfalls ein Synthesziel der vorliegenden Arbeit dar.

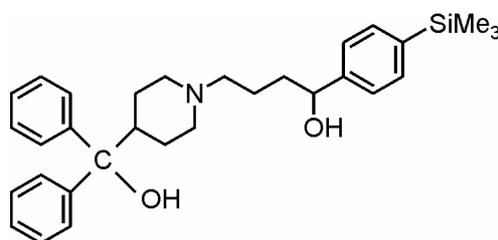


14



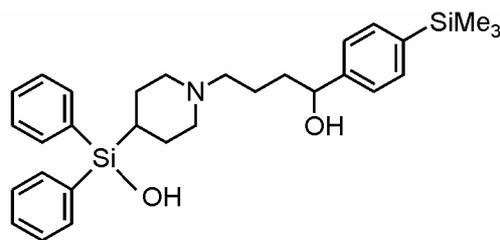
15

Das Wissen um den Metabolismus von *rac*-12 machte ein weiteres siliciumhaltiges Analogon dieser Verbindung — *rac*-Sila-terfenadin-B (*rac*-16) — als Zielmolekül interessant, in dem das zentrale Kohlenstoff-Atom der *tert*-Butylgruppe durch ein Silicium-Atom substituiert ist. Diese Verbindung sollte ebenfalls im Verlauf dieser Arbeit synthetisiert werden.

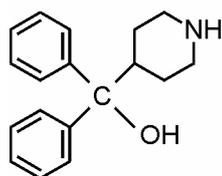


16

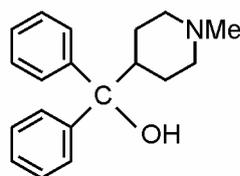
Neben der Synthese von *rac*-13, *rac*-15 und *rac*-16 waren auch die Darstellung von *rac*-Terfenadin (*rac*-12) und *rac*-Disila-terfenadin (*rac*-17) sowie die Synthese von Azacyclonol (18) und *N*-Methyl-azacyclonol (19) und von deren Sila-Analoga Sila-azacyclonol (20) und *N*-Methyl-sila-azacyclonol (21) geplant.



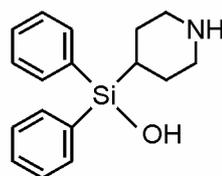
17



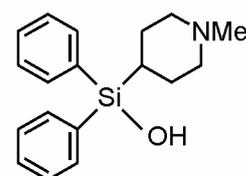
18



19

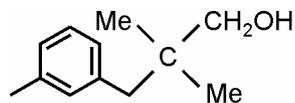


20

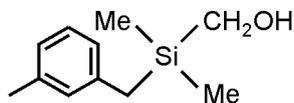


21

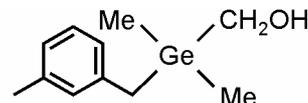
Die Synthese der Verbindung **22**, eines muguetartigen^[94] Riechstoffs, der unter dem Namen Majantol in der Parfüm- und Kosmetikindustrie vielfach Verwendung findet,^[95] und seiner silicium- bzw. germaniumhaltigen Analoga Sila-majantol (**23**) und Germa-majantol (**24**) und deren geruchliche Charakterisierung sollte die bisher angestellten Untersuchungen zur C/Si/Ge-Bioisosterie von Riechstoffen um ein weiteres Kapitel ergänzen.



22

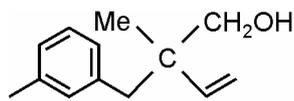


23

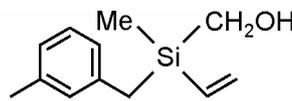


24

Des weiteren sollten das von **22** abzuleitende chirale Derivat *rac*-2-Methyl-2-(3-methylbenzyl)but-3-en-1-ol (*rac*-**25**) sowie dessen Sila-Analogon *rac*-(Hydroxymethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan (*rac*-**26**) synthetisiert und jeweils in die einzelnen Enantiomere aufgetrennt werden, um neben dem Einfluss der Sila-Substitution auf die geruchlichen Eigenschaften auch den Einfluss der absoluten Konfiguration zu studieren.

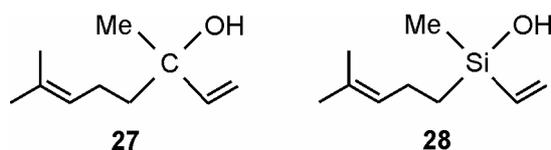


25

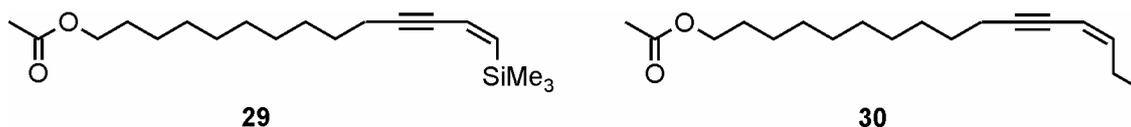


26

Das bereits literaturbekannte Sila-Analogon des Riechstoffs *rac*-Linalool (*rac*-**27**) — *rac*-Sila-linalool (*rac*-**28**)^[64] — sollte auf neuem Wege synthetisiert und im Rahmen der Geruchsbestimmungen nochmals charakterisiert werden.



Da sich die Enantiomere der Stammverbindung *rac*-Linalool (*rac*-**27**) in elektrophysiologischen Studien als aktiv auf Antennen der Seidenbienenart *Colletes cunicularius* erwiesen haben,^[96–99] sollte auch das Sila-Analogon *rac*-**28** in die einzelnen Enantiomere aufgetrennt und diese ebenfalls elektrophysiologisch untersucht werden. In der Literatur findet sich bisher keine Information über den Einfluss einer Sila-Substitution auf die Wirksamkeit von Insektenpheromonen. Einzig die Silicium-Verbindung **29**, die sich von dem weiblichen Sexualpheromon **30** der Mottenart *Thaumetopoea pityocampa* ableitet und im strengen Sinne kein Sila-Analogon darstellt, da eine Ethyl-Gruppe durch einen Trimethylsilyl-Rest ersetzt wurde, ist auf ihre biologische Aktivität getestet worden. Hierbei stellte sich heraus, dass **29** als Pheromon ungefähr zehnmal weniger wirksam ist als **30**.^[100]



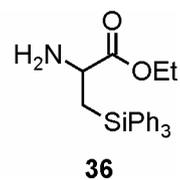
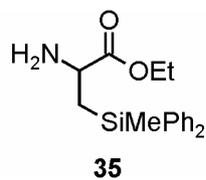
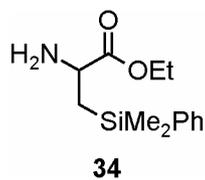
Der Einfluss einer Sila-Substitution von α -Aminosäuren bzw. aus ihnen aufgebauten Peptiden war in den vergangenen Jahren ebenfalls ein intensiv bearbeitetes Gebiet in unserer Arbeitsgruppe.^[88–90] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten diese Untersuchungen ergänzt werden, insbesondere im Hinblick auf die Synthesen von α -Aminosäuren mit Hydroxysilyl-Resten. Da sich die Verbindung *rac*-**31** in früheren Untersuchungen als kondensationsstabil erwiesen hat,^[101] sollte die Frage geklärt werden, ob die Verbindungen *rac*-**32** und *rac*-**33** ebenfalls isoliert werden können oder diese einer Selbstkondensation unterliegen.



Zudem war es das Ziel, diese Verbindungen über ihre Hydroxysilyl-Funktionen auf einer Kieselgeloberfläche zu immobilisieren, um so ein modifiziertes Kieselgelmaterial zu erhalten, das beide funktionellen Reste einer α -Aminosäure, die Amino- und die Carboxy-Funktion, enthält. Die Immobilisierung von Aminosäuren auf Kieselgel wurde in der Literatur bisher nur derart beschrieben, dass entweder die eine oder die andere funktionelle Gruppe der

Aminosäure an der Verknüpfung mit dem Kieselgel, d.h. an der eigentlichen Immobilisierung, beteiligt war.^[102]

Für diese Untersuchungen war geplant, die α -Aminosäureethylester *rac*-**34**, *rac*-**35** und *rac*-**36** zu resynthetisieren (*rac*-**34**) bzw. erstmalig darzustellen (*rac*-**35**, *rac*-**36**), um sie dann als Ausgangsmaterialien für die oben genannten Studien zu verwenden.



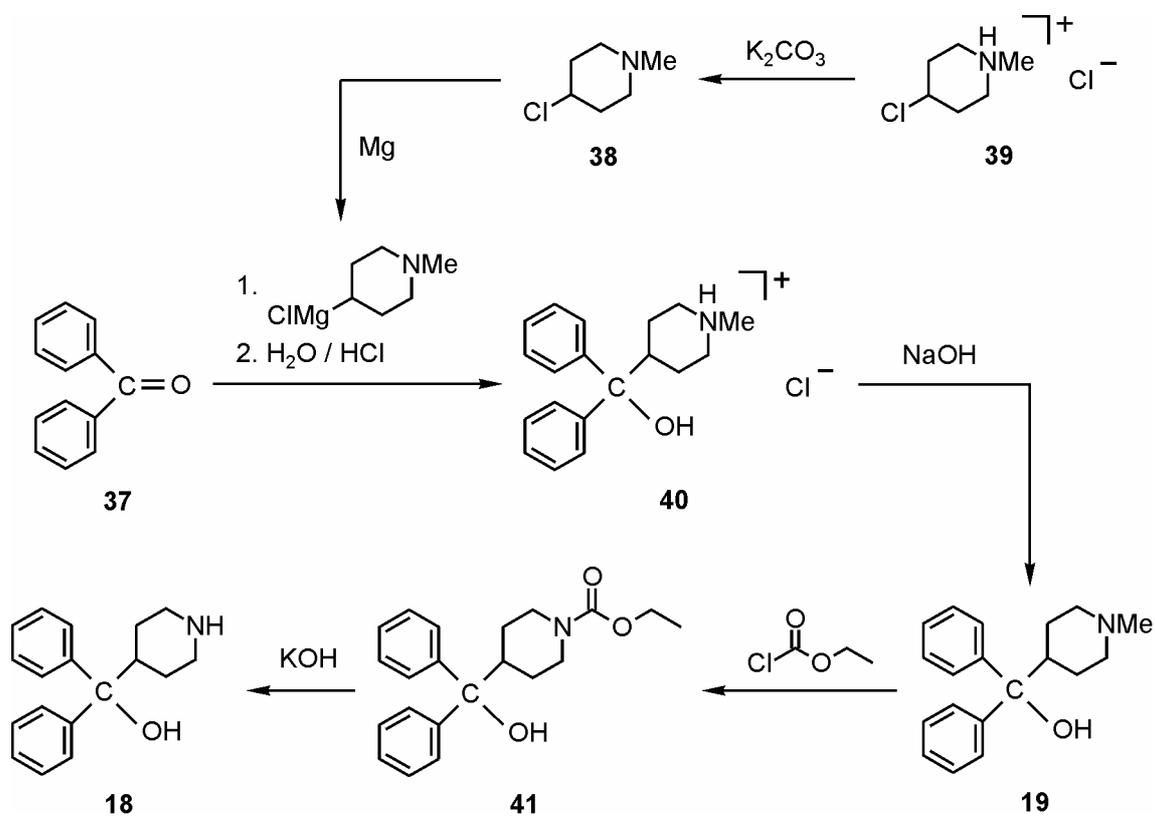
3. SILICIUMHALTIGE ANALOGA DER H₁-HISTAMINANTAGONISTEN TERFENADIN UND FEXOFENADIN

In diesem Kapitel werden die Synthesen der Verbindungen *rac*-Sila-terfenadin-A (*rac*-**13**), *rac*-Sila-terfenadin-B (*rac*-**16**), *rac*-Disila-terfenadin (*rac*-**17**) und deren Kohlenstoff-Stammverbindung *rac*-Terfenadin (*rac*-**12**) sowie die Darstellung von *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-**15**) vorgestellt. Die vergleichenden pharmakologischen Untersuchungen dieser Substanzen sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen.

3.1 Darstellung der Vorstufen

3.1.1 Darstellung von Azacyclonol (**18**) und N-Methylazacyclonol (**19**) — Vorstufen für die Synthese von *rac*-Terfenadin (*rac*-**12**) und *rac*-Sila-terfenadin-B (*rac*-**16**)

Die Darstellung von Azacyclonol (**18**) erfolgte ausgehend von käuflichem Benzophenon (**37**) in vier Syntheseschritten gemäß Schema 3.1.

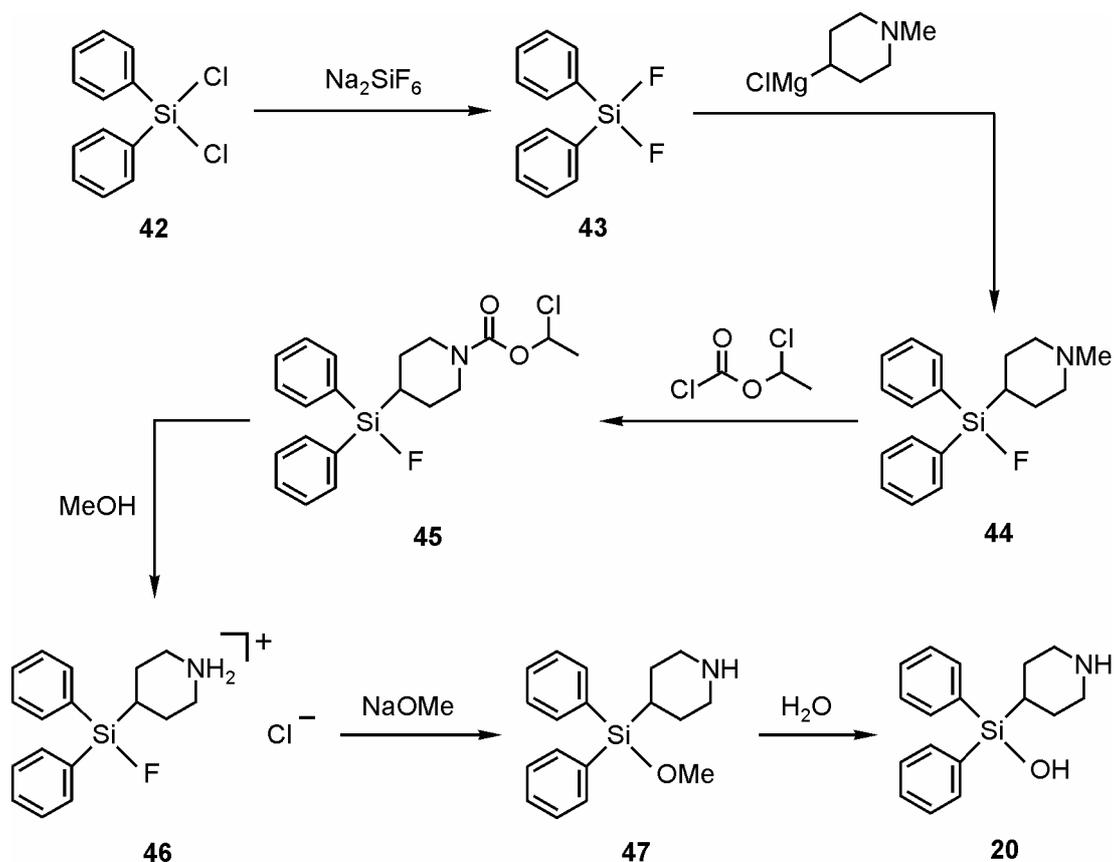


Schema 3.1

Die Reaktion von **37** mit einem Mol-Äquivalent (1-Methylpiperidin-4-yl)magnesiumchlorid (*in situ* hergestellt durch Umsetzung von Magnesium mit dem Amin **38** — gewonnen aus dem kommerziell erhältlichen Hydrochlorid **39** — in Tetrahydrofuran) in Tetrahydrofuran führte nach saurer wässriger Aufarbeitung und anschließender Umsetzung des dabei entstandenen Hydrochlorids **40** mit Natriumhydroxid in 49%iger Ausbeute zu *N*-Methylazacyclonol (**19**). In Analogie zu Lit. [103] wurde **19** dann durch Umsetzung mit Chlorameisensäureethylester in Dichlormethan in das Carbamat **41** überführt (Ausbeute 68%). Alkalische Hydrolyse von **41** mittels Kaliumhydroxid in einem Wasser/Ethanol-Gemisch führte schließlich in 90%iger Ausbeute zu Azacyclonol (**18**).

3.1.2 Darstellung von Sila-azacyclonol (**20**) — Vorstufen für die Synthese von *rac*-Sila-terfenadin-A (*rac*-**13**), *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-**15**) und *rac*-Disila-terfenadin (*rac*-**17**)

Sila-azacyclonol (**20**) konnte durch eine sechsstufige Synthese gemäß Schema 3.2 erhalten werden.

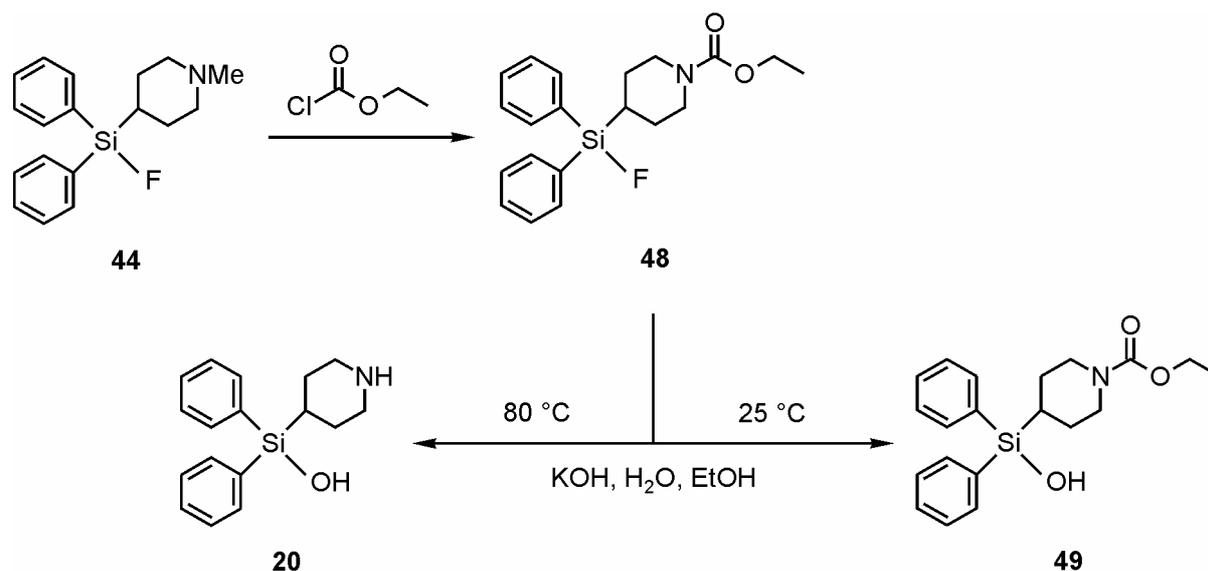


Schema 3.2

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Dichlordiphenylsilan (**42**) wurde im ersten Schritt in Analogie zu Lit. [104] durch Umsetzung mit Natriumhexafluorosilicat in Tetrahydrofuran in 80%iger Ausbeute Difluordiphenylsilan (**43**) erhalten, dessen Reaktion mit einem Mol-Äquivalent (1-Methylpiperidin-4-yl)magnesiumchlorid [*in situ* hergestellt durch Umsetzung von Magnesium mit dem Amin **38** in Tetrahydrofuran (s. Schema 3.1)] in Tetrahydrofuran in 65%iger Ausbeute zu Fluor(1-methylpiperidin-4-yl)diphenylsilan (**44**) führte. Dessen Reaktion mit Chlorameisensäure-1-chlorethylester in Dichlormethan — gefolgt von der Umsetzung des hierbei entstandenen Carbamats **45** mit Methanol — ergab in 58%iger Ausbeute 4-(Fluordiphenylsilyl)piperidiniumchlorid (**46**), welches mit Natriummethanolat in Methanol in 82%iger Ausbeute in Methoxydiphenyl(piperidin-4-yl)silan (**47**) überführt wurde. Durch Hydrolyse von **47** in Aceton wurde schließlich in 91%iger Ausbeute Sila-azacyclonol (**20**) erhalten.

Diese Darstellungsweise lieferte „nebenbei“ einen Zugang zu dem Methoxysilan **47**, das für die Synthese der Zielverbindungen *rac*-**13** (s. Kap. 3.2.1), *rac*-**15** (s. Kap. 3.2.5) und *rac*-**17** (s. Kap. 3.2.3) eine wichtige Ausgangsverbindung darstellt. Die Verbindung **18** selbst war für weitere dahingehende Umsetzungen nicht geeignet, da sie sich in allen verwendeten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen als unlöslich erwies.

Ein alternativer Syntheseweg, auf dem Verbindung **20** erhalten werden konnte und der sich stark an die Synthese des Kohlenstoff-Analogons Azacyclonol (**18**) anlehnt (vgl. Schema 3.1), ist in Schema 3.3 aufgezeigt.

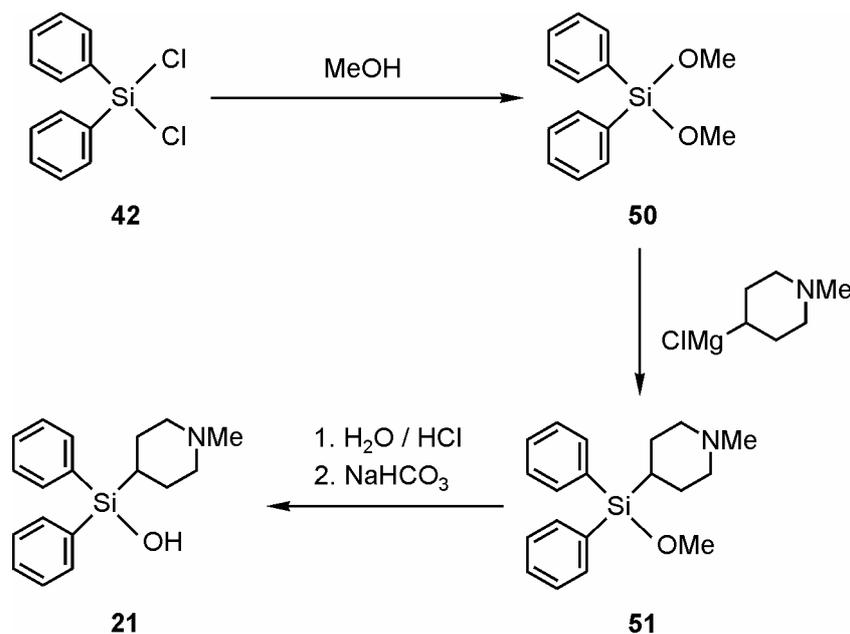


Schema 3.3

Hierbei wurde zunächst Fluor(1-methylpiperidin-4-yl)diphenylsilan (**44**) durch Reaktion mit Chlorameisensäureethylester in Dichlormethan in 70%iger Ausbeute in [1-(Ethoxycarbonyl)piperidin-4-yl]fluordiphenylsilan (**48**) überführt. Dessen Umsetzung mit Kaliumhydroxid in einem Wasser/Ethanol-Gemisch unter Rückflussbedingungen ergab dann schließlich Sila-azacyclonol (**20**) in 75%iger Ausbeute. Bei der Durchführung dieser Reaktion bei Raumtemperatur ließ sich nur das Hydrolyseprodukt [1-(Ethoxycarbonyl)piperidin-4-yl]diphenylsilanol (**49**) in 63%iger Ausbeute isolieren, die Carbamatfunktion blieb dabei unangetastet.

3.1.3 Darstellung von *N*-Methyl-sila-azacyclonol (**21**) — Vorstufen für die Synthese von *rac*-Sila-terfenadin-A (*rac*-**13**), *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-**15**) und *rac*-Disila-terfenadin (*rac*-**17**)

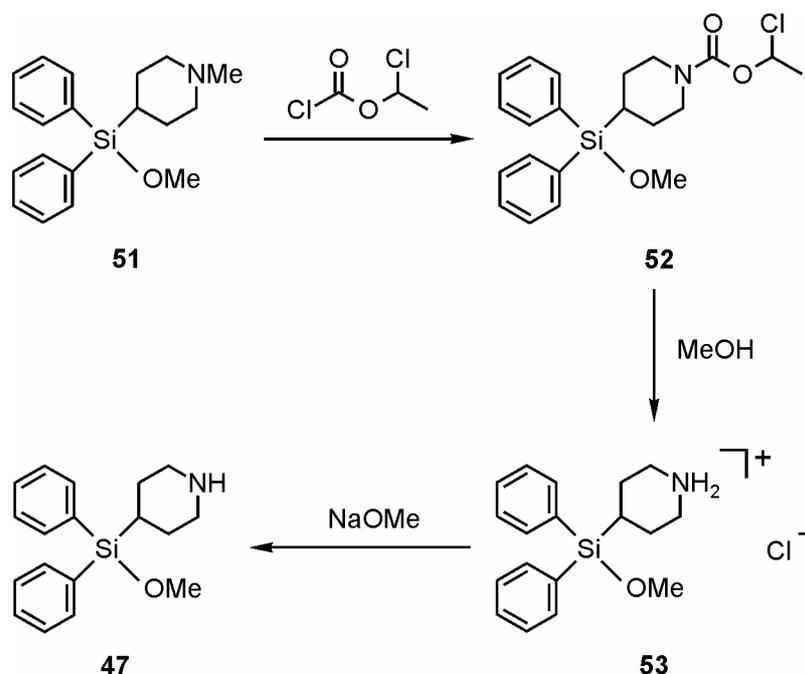
Die Darstellung von *N*-Methyl-sila-azacyclonol (**21**) gelang ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**42**) in drei Schritten gemäß Schema 3.4.



Schema 3.4

Die Umsetzung von **42** mit Methanol in Anlehnung an Lit. [105] führte in 81%iger Ausbeute zu Dimethoxydiphenylsilan (**50**), welches durch Reaktion mit einem Mol-Äquivalent (1-Methylpiperidin-4-yl)magnesiumchlorid [*in situ* hergestellt durch Umsetzung von Magnesium mit dem Amin **38** in Tetrahydrofuran (s. Schema 3.1)] in Tetrahydrofuran in 69%iger Ausbeute Methoxy(1-methylpiperidin-4-yl)diphenylsilan (**51**) ergab. Durch saure Hydrolyse von **51** in Aceton und nachfolgende Behandlung mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde schließlich *N*-Methyl-sila-azacyclonol (**21**) erhalten (Ausbeute 85%).

Das hierbei als Zwischenprodukt auftretende Methoxysilan **51** ließ sich in einer parallelen Umsetzung in der gleichen Weise wie das entsprechende Fluorsilan **44** (vgl. Schema 3.2) in das für die Synthese von *rac*-**13** (s. Kap. 3.2.1), *rac*-**15** (s. Kap. 3.2.5) und *rac*-**17** (s. Kap. 3.2.3) benötigte Silan **47** umwandeln. Dies ist in Schema 3.5 dargestellt.



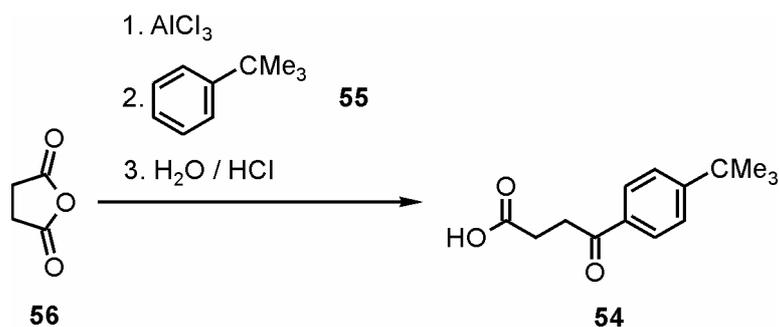
Schema 3.5

Die Reaktion von **51** mit Chlorameisensäure-1-chlorethylester in Dichlormethan gefolgt von der Umsetzung des als Zwischenprodukt entstandenen Carbamats **52** mit Methanol ergab in 95%iger Ausbeute 4-(Methoxydiphenylsilyl)piperidiniumchlorid (**53**), welches mit Natriummetholat in Methanol in 93%iger Ausbeute in Methoxydiphenyl(piperidin-4-yl)silan (**47**) überführt werden konnte.

3.2 Darstellung der Zielverbindungen

3.2.1 Darstellung von *rac*-Sila-terfenadin-A (*rac*-**13**)

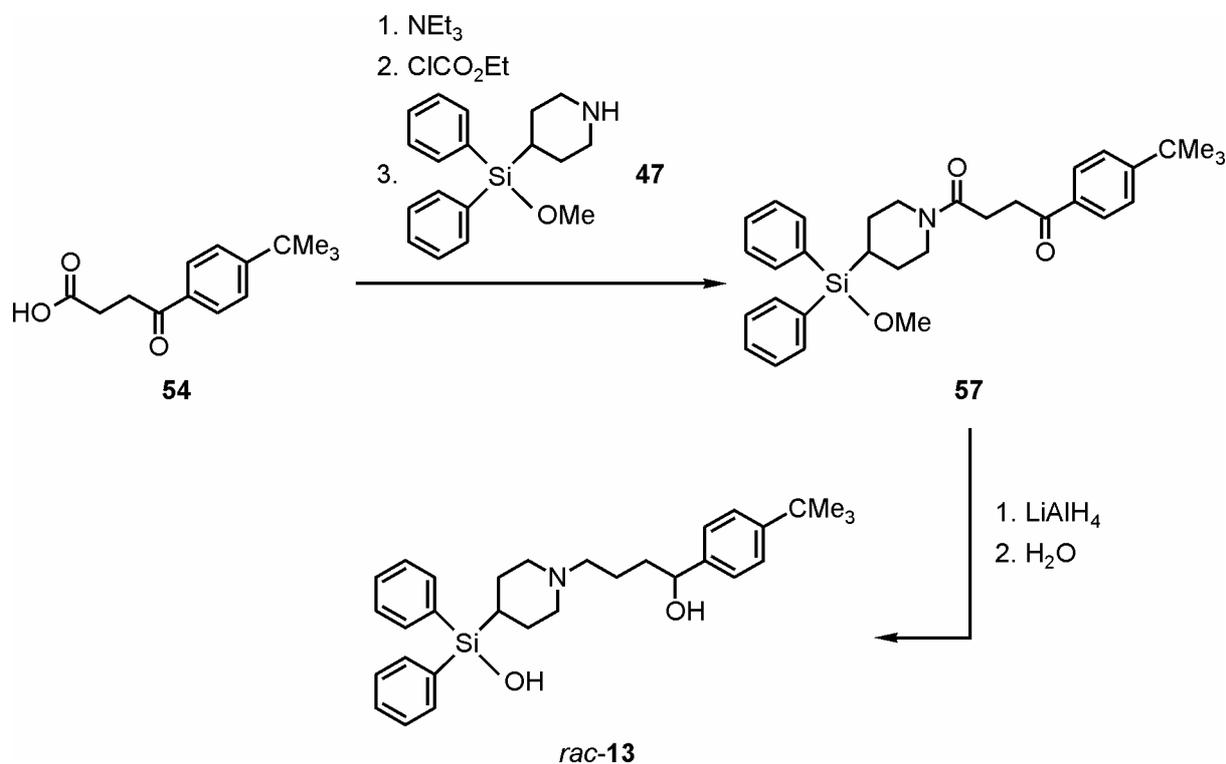
Die für die Darstellung von *rac*-Sila-terfenadin-A (*rac*-**13**) benötigte 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-oxobutansäure (**54**) wurde gemäß Schema 3.6 in Analogie zu Lit. [106] in 57%iger Ausbeute erhalten.



Schema 3.6

Die portionsweise Zugabe von wasserfreiem Aluminiumtrichlorid zu einem Gemisch aus käuflichem *tert*-Butylbenzol (**55**) und Bernsteinsäureanhydrid (**56**) in Dichlormethan führte nach saurer wässriger Aufarbeitung zu der gewünschten Carbonsäure **54**.

Ausgehend von **54** erfolgte dann die Darstellung von *rac*-Sila-terfenadin-A (*rac*-**13**) in zwei Syntheseschritten (Schema 3.7).



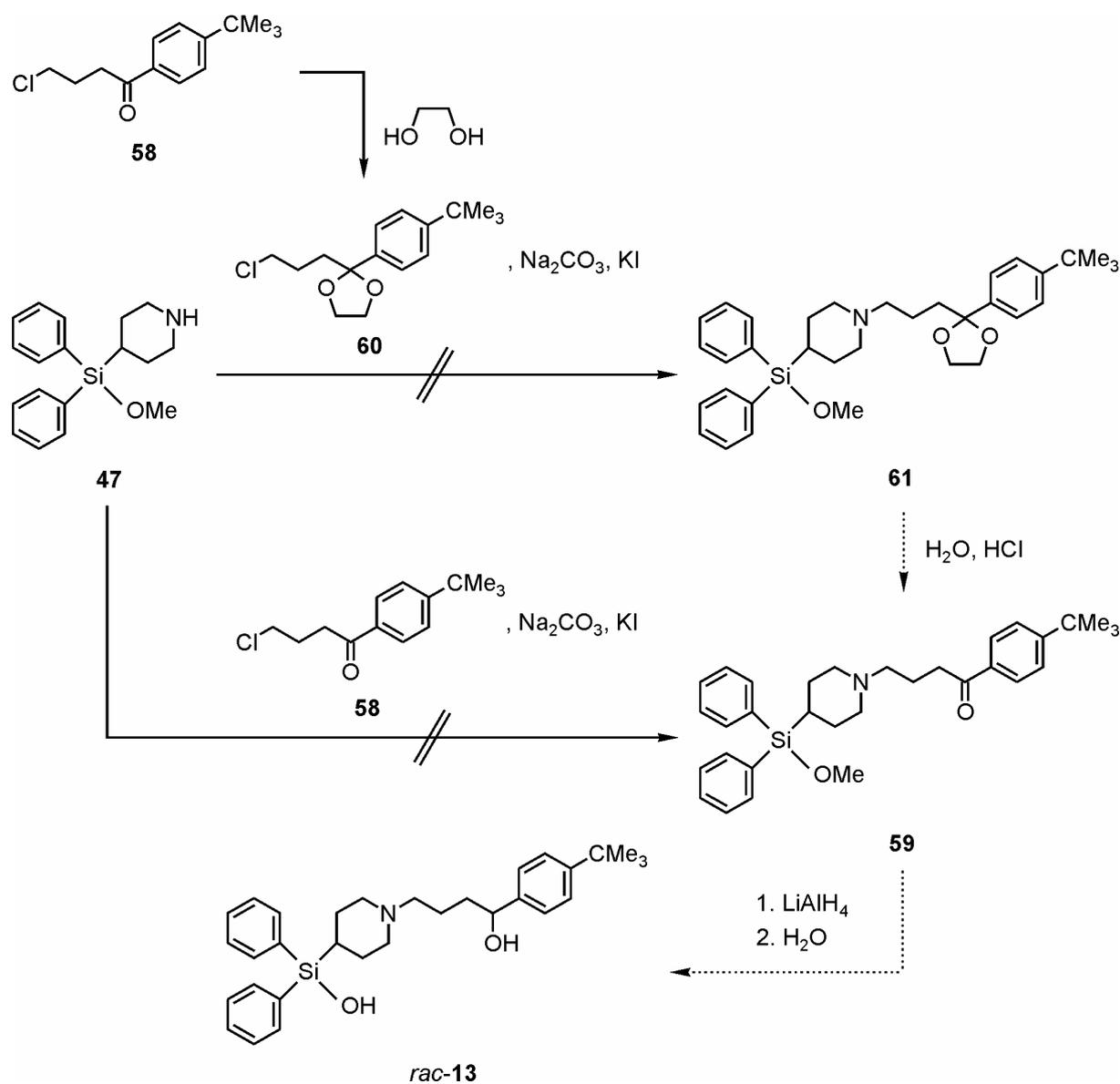
Schema 3.7

Schrittweise Umsetzung von 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-oxobutansäure (**54**) mit Triethylamin, Chlorameisensäureethylester und dem Methoxysilan **47** in Tetrahydrofuran ergab das Amid **57**, welches als Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung durch Reduktion mit

Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran und anschließende Hydrolyse in die Zielverbindung *rac*-**13** überführt werden konnte (Gesamtausbeute 62%).

Der letzte Schritt dieser Synthese ist insofern bemerkenswert, als gleich drei Gruppierungen des Amids **57** in die erwünschten funktionellen Gruppen des Zielmoleküls umgewandelt werden konnten: die Keto- in die Alkohol-Funktion, die Amid- in die Amin-Funktion und die Methoxysilyl- in die Silanol-Funktion.

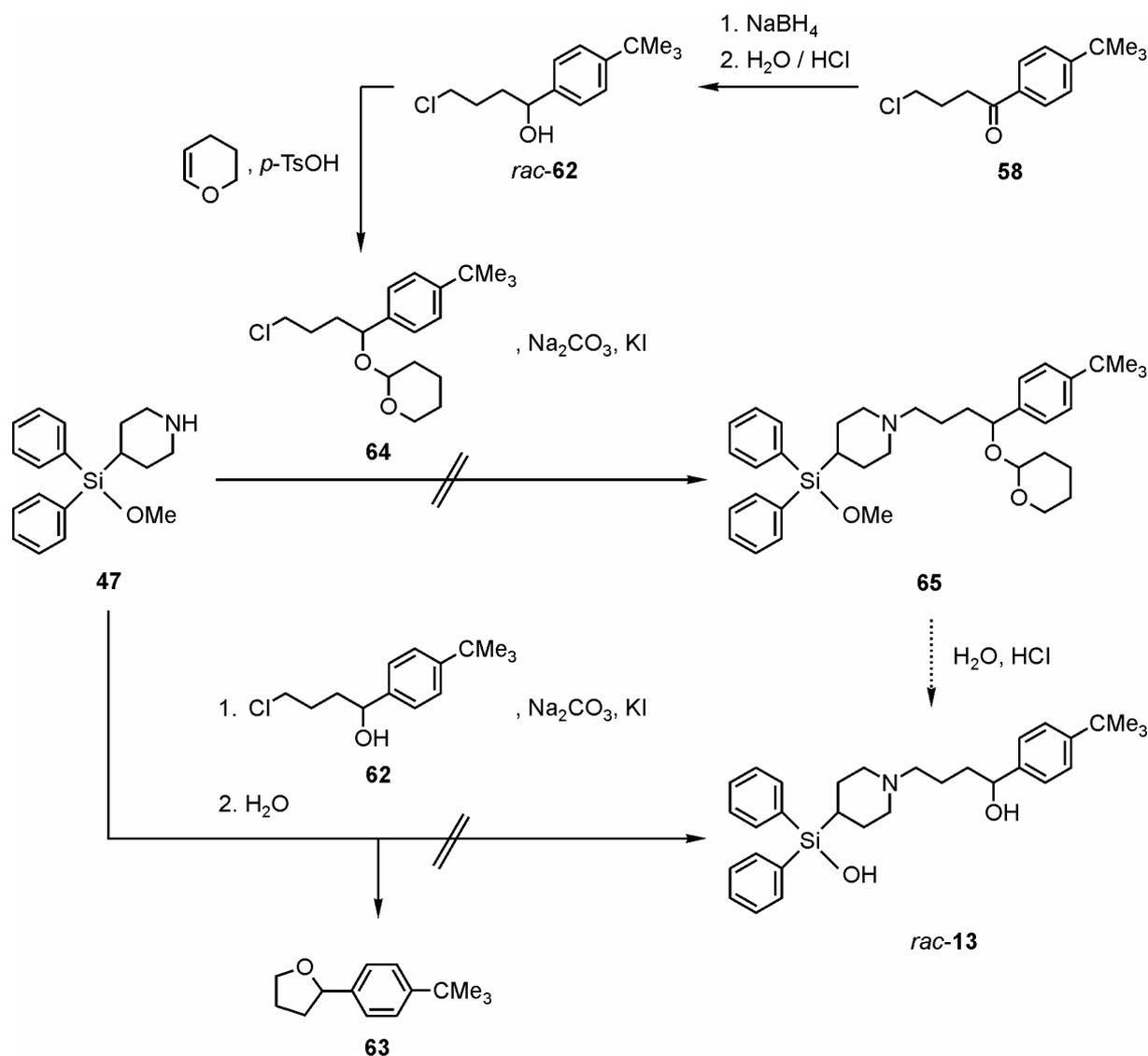
Ursprünglich wurde versucht, *rac*-**13** gemäß Schema 3.8 ausgehend von käuflichem 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-chlorbutan-1-on (**58**) darzustellen.



Schema 3.8

Hierzu wurde eine Mischung aus **58**, dem Methoxysilan **47** (s. Schema 3.2) und Natriumcarbonat in Gegenwart von Kaliumiodid als Katalysator in Methanol unter Rückfluss erhitzt. Das erwünschte Kupplungsprodukt **59** konnte jedoch nur in Spuren nachgewiesen werden (MS-Analytik). Um die Carbonyl-Funktion des Ketons **58** als möglichen Störfaktor dieser Reaktion auszuschließen, wurde **58** durch Umsetzung mit 1,2-Ethandiol in Toluol in das Acetal **60** überführt (Ausbeute 88%), das dann auf gleiche Weise wie für **58** beschrieben mit dem Silan **47** zur Reaktion gebracht werden sollte. Jedoch konnte auch hier das erwünschte Kupplungsprodukt **61**, das leicht in das Keton **59** hätte überführt werden können, nur in Spuren nachgewiesen werden (MS-Analytik).

Ein weiterer Versuch, das Methoxysilan **47** mit einer geeigneten Halogenalkyl-Verbindung zur Reaktion zu bringen, wurde dahingehend unternommen (Schema 3.9), dass das Keton **58**



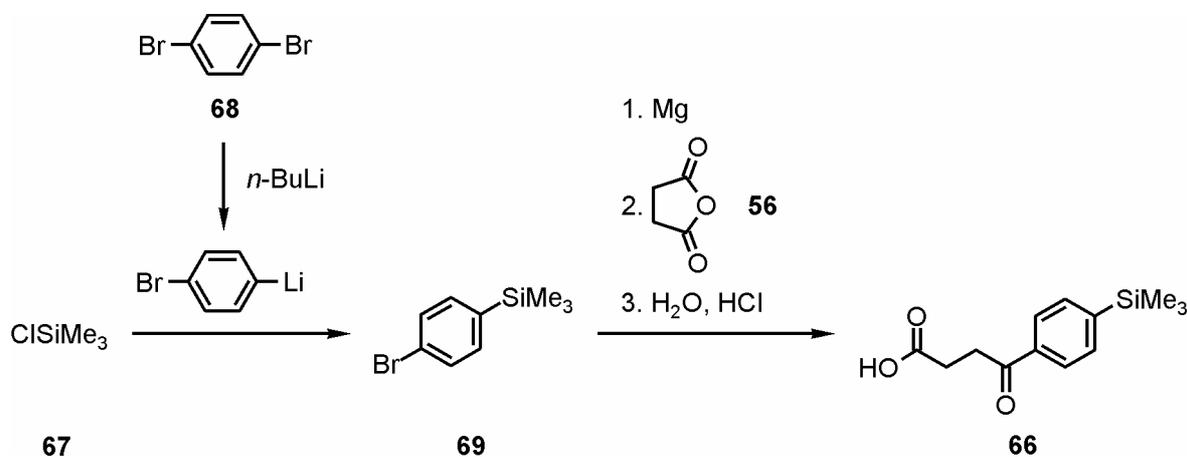
Schema 3.9

zunächst mittels Natriumborhydrid in Ethanol reduziert und die Hydroxyl-Funktion des nach saurer wässriger Aufarbeitung in 94%iger Ausbeute entstandenen Alkohols *rac*-**62** durch Reaktion mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran in Dichlormethan in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator geschützt wurde. (Der direkte Einsatz von nicht geschütztem *rac*-**62** in der nachfolgenden Reaktion führte fast quantitativ zu dem cyclischen Produkt **63**.) Man erhielt das Acetal **64** in 78%iger Ausbeute. Die daraufhin mit diesem Reagenz durchgeführte Kupplungsreaktion zeigte jedoch ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. In diesem Fall war überhaupt kein Produkt **65** zu detektieren.

Sämtliche Kupplungsreaktionen wurden auch unter Variation des Lösungsmittels — es kamen beispielsweise Ethanol, Aceton und Acetonitril zur Anwendung – durchgeführt, allerdings waren die Resultate in allen Fällen ähnlich unbefriedigend wie oben beschrieben.

3.2.2 Darstellung von *rac*-Sila-terfenadin-B (*rac*-**16**)

Die für die Darstellung von *rac*-Sila-terfenadin-B (*rac*-**16**) benötigte 4-Oxo-4-[4-(trimethylsilyl)phenyl]butansäure (**66**) wurde in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 3.10 erhalten.

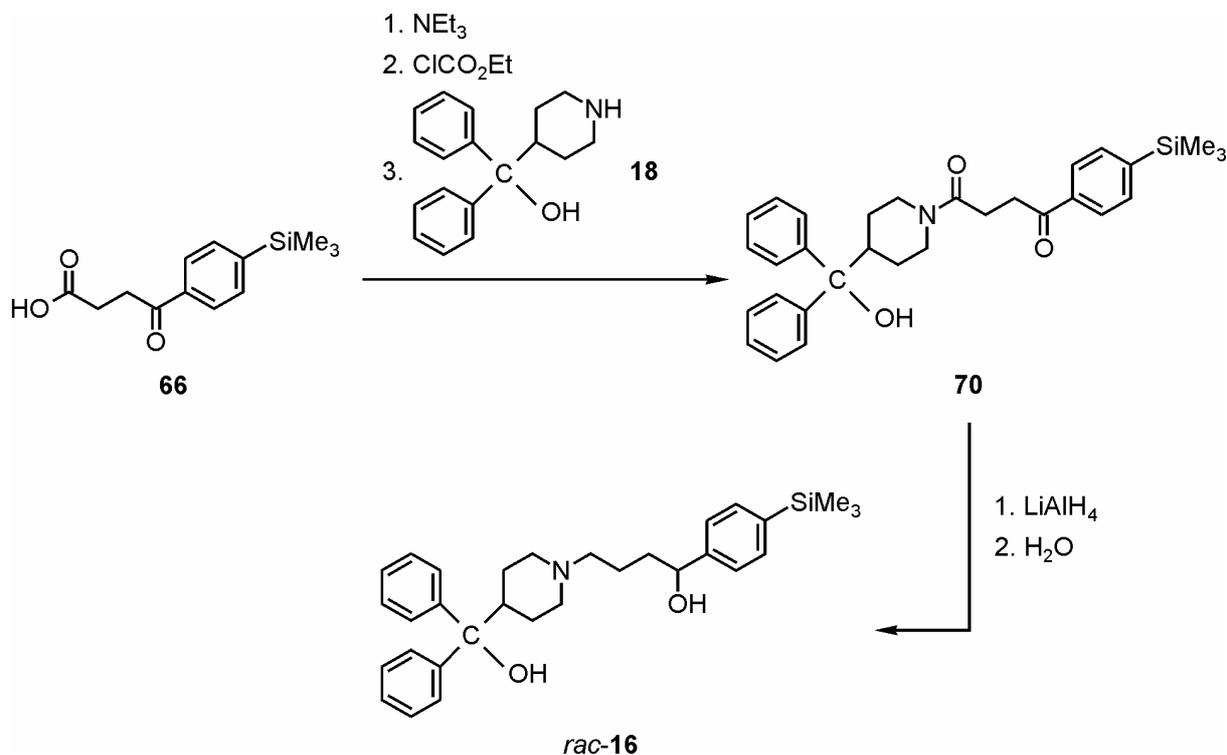


Schema 3.10

Kommerziell erhältliches Chlortrimethylsilan (**67**) wurde zunächst durch Umsetzung mit 4-Bromphenyllithium (*in situ* hergestellt durch Reaktion von käuflichem 1,4-Dibrombenzol (**68**) mit *n*-Butyllithium in *n*-Hexan) in Analogie zu Lit. [107] in 93%iger Ausbeute in (4-Bromphenyl)trimethylsilan (**69**) überführt. Dessen Reaktion mit Magnesium in Diethylether, gefolgt von der Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid (**56**) in Tetrahydrofuran, lieferte nach

saurer wässriger Aufarbeitung schließlich in 48%iger Ausbeute die gewünschte Carbonsäure **66**.

Ausgehend von **66** erfolgte die Darstellung von *rac*-Sila-terfenadin-B (*rac*-**16**) daraufhin in zwei Syntheseschritten gemäß Schema 3.11.

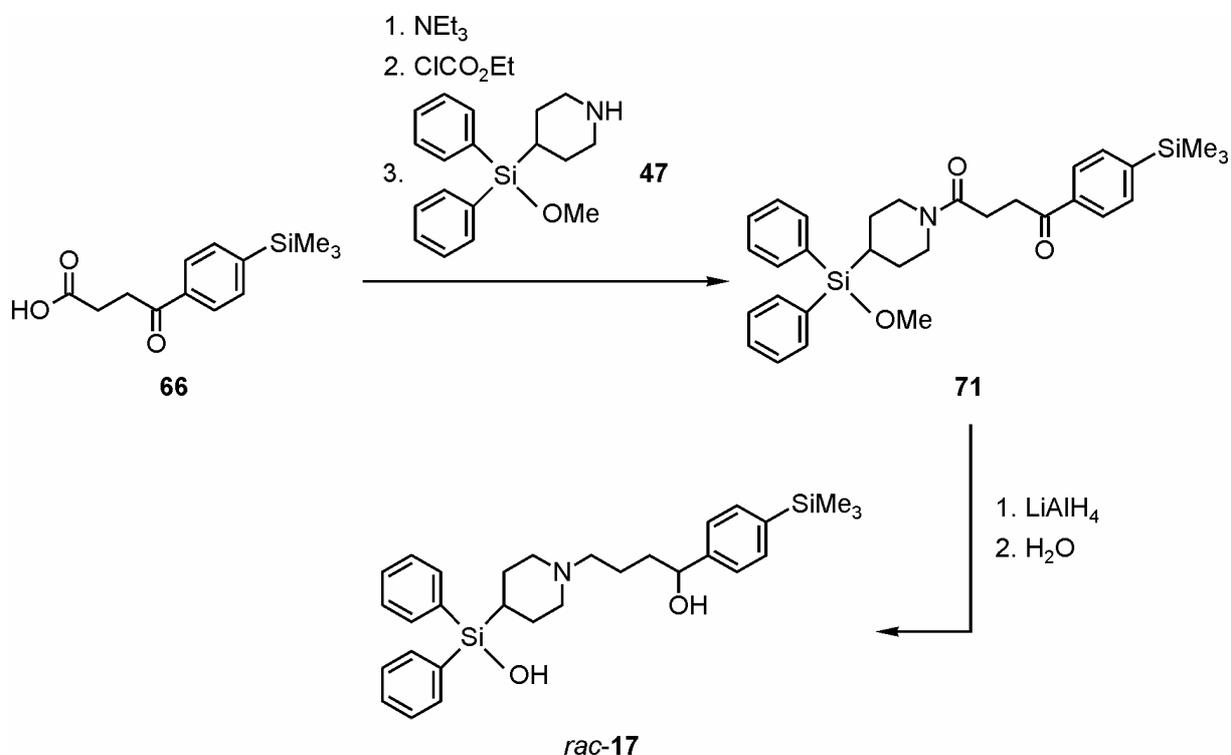


Schema 3.11

Schrittweise Umsetzung von 4-Oxo-4-[4-(trimethylsilyl)phenyl]butansäure (**66**) mit Triethylamin, Chlorameisensäureethylester und dem Aminoalkohol **18** (Azacyclonol) in Tetrahydrofuran ergab das Amid **70**, welches schließlich als Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran und anschließende Hydrolyse in die Zielverbindung *rac*-**16** überführt werden konnte (Gesamtausbeute 67%).

3.2.3 Darstellung von *rac*-Disila-terfenadin (*rac*-17)

Die Darstellung von *rac*-Disila-terfenadin (*rac*-17) erfolgte in zwei Syntheseschritten gemäß Schema 3.12.

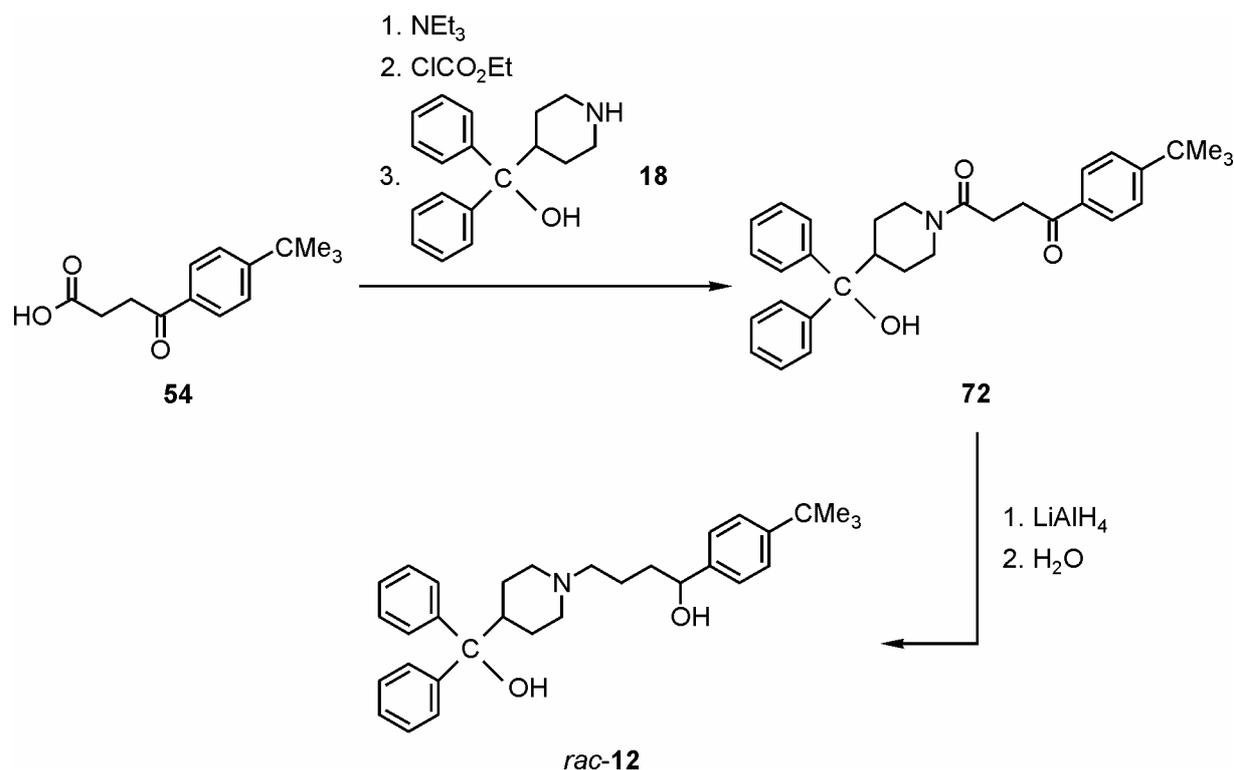


Schema 3.12

Schrittweise Umsetzung von 4-Oxo-4-[4-(trimethylsilyl)phenyl]butansäure (**66**) mit Triethylamin, Chlorameisensäureethylester und dem Methoxysilan **47** in Tetrahydrofuran ergab das Amid **71**, welches schließlich als Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran und anschließende Hydrolyse in die Zielverbindung *rac*-17 überführt werden konnte (Gesamtausbeute 32%).

3.2.4 Darstellung der Kohlenstoff-Stammverbindung *rac*-Terfenadin (*rac*-12)

Die in Kap. 3.2.1–3.2.3 beschriebene Synthesestrategie ließ sich auch vorteilhaft zur Darstellung der Kohlenstoff-Stammverbindung *rac*-Terfenadin (*rac*-12) anwenden (Schema 3.13) und ergänzt so deren bereits bekannte Synthesemethoden.^[108–110]

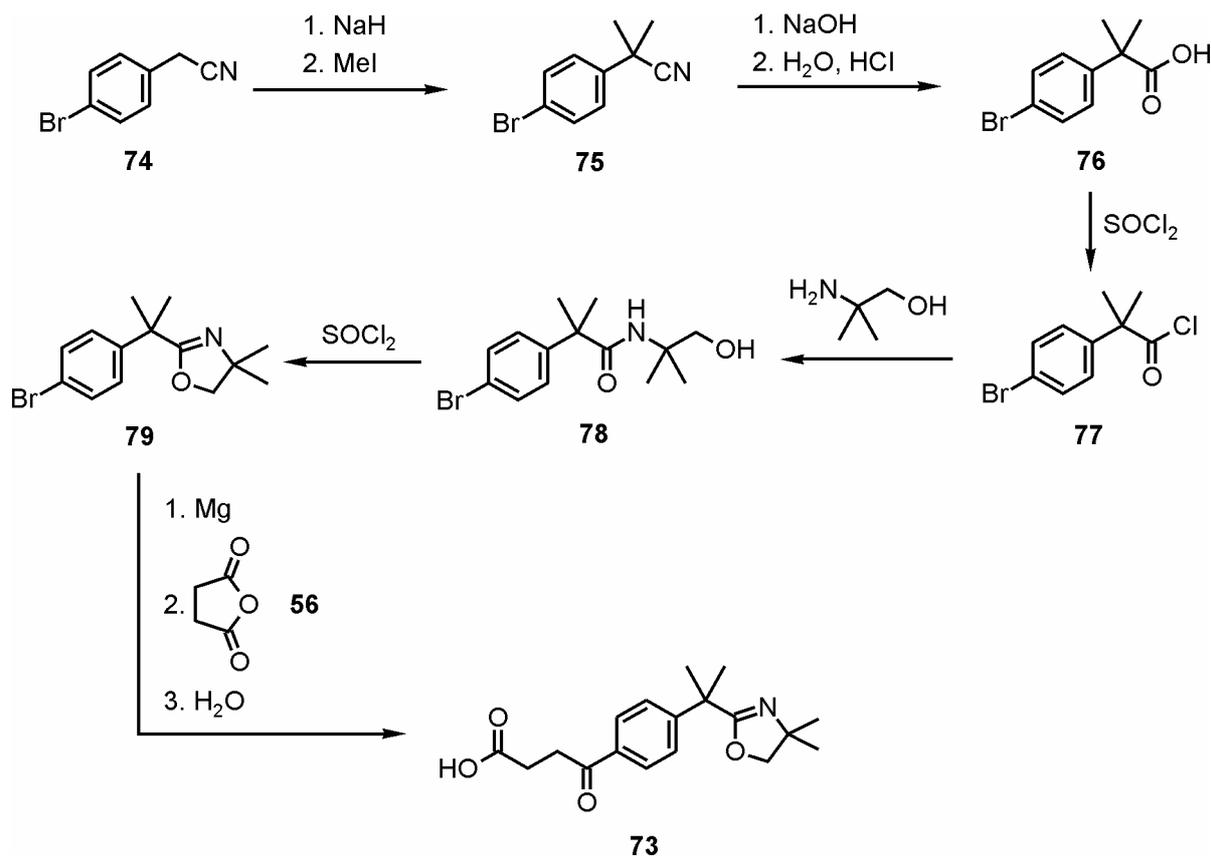


Schema 3.13

Schrittweise Umsetzung von 4-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-oxobutansäure (**54**) mit Triethylamin, Chlorameisensäureethylester und dem Aminoalkohol **18** (Azacyclonol) in Tetrahydrofuran ergab das Amid **72**, welches schließlich als Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran und anschließende Hydrolyse in die Zielverbindung *rac*-**12** überführt werden konnte (Gesamtausbeute 58%).

3.2.5 Darstellung von *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-**15**)

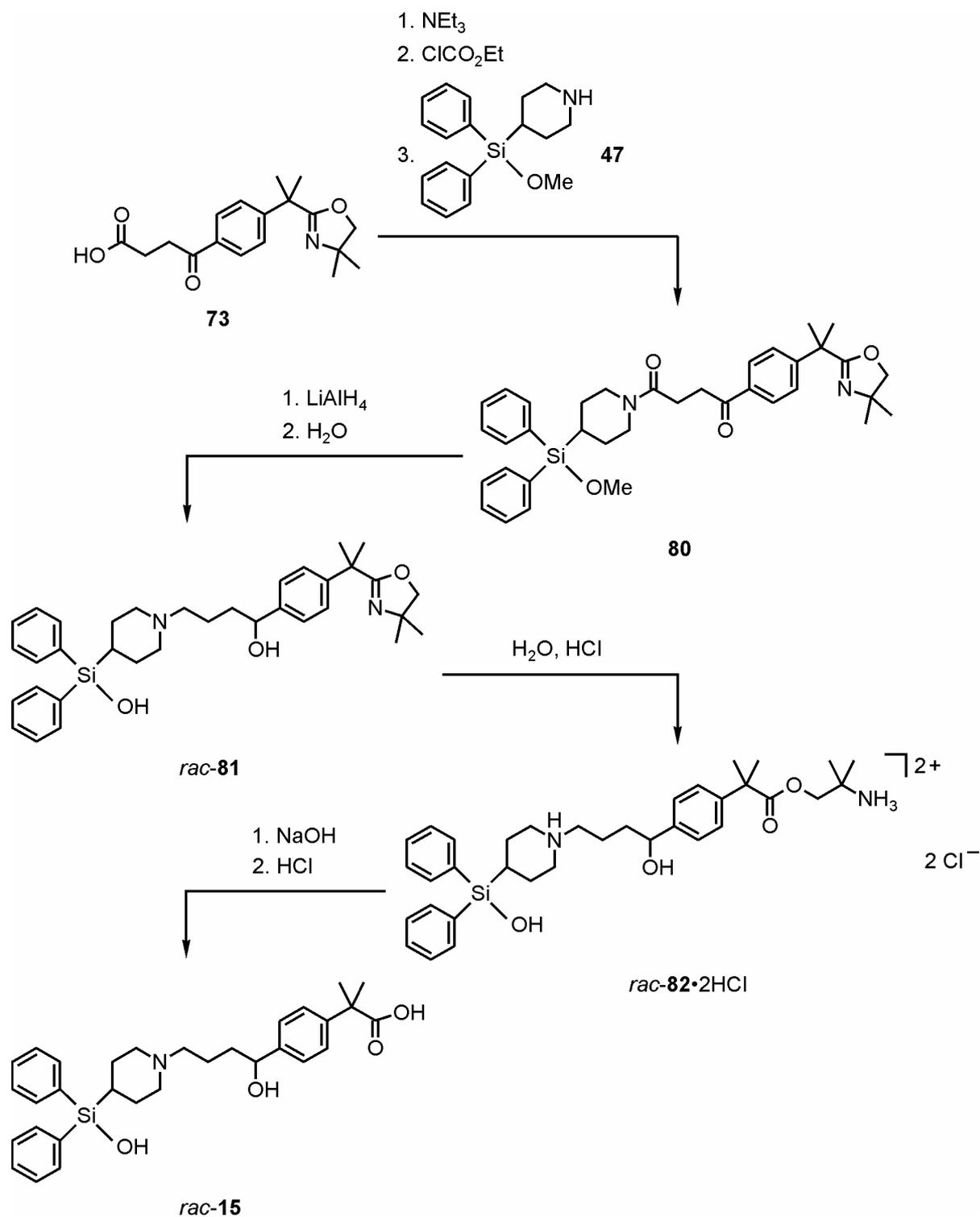
Die für die Darstellung von *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-**15**) benötigte 4-{4-[1-(4,4-Dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol-2-yl)-1-methylethyl]phenyl}-4-oxobutansäure (**73**) wurde in einer sechsstufigen Synthese gemäß Schema 3.14 ausgehend von käuflichem (4-Bromphenyl)acetonitril (**74**) erhalten.



Schema 3.14

Die Umsetzung von **74** mit zwei Mol-Äquivalenten Methyljodid in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Natriumhydrid in Analogie zu Lit. [111] lieferte in 84%iger Ausbeute 2-(4-Bromphenyl)-2-methylpropannitril (**75**), welches durch alkalische Hydrolyse — gefolgt von einer sauren Aufarbeitung — gemäß Lit. [112] in 96%iger Ausbeute in die korrespondierende Carbonsäure **76** überführt wurde. Dessen Reaktion mit Thionylchlorid in Dichlormethan lieferte in 98%iger Ausbeute 2-(4-Bromphenyl)-2-methylpropansäurechlorid (**77**), aus dem durch Reaktion mit 2-Amino-2-methylpropan-1-ol in Dichlormethan in 91%iger Ausbeute das Amid **78** erhalten werden konnte. Erneute Umsetzung von **78** mit Thionylchlorid in Dichlormethan ergab in 96%iger Ausbeute 2-[1-(4-Bromphenyl)-1-methylethyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol (**79**). Dessen Reaktion mit Magnesium in Diethylether, gefolgt von der Umsetzung mit Bersteinsäureanhydrid (**56**) in Tetrahydrofuran, lieferte nach wässriger Aufarbeitung schließlich in 59%iger Ausbeute die gewünschte Carbonsäure **73**.

Die Darstellung von *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-**15**) selbst konnte nun ausgehend von **73** in vier Syntheseschritten gemäß Schema 3.15 erfolgen.

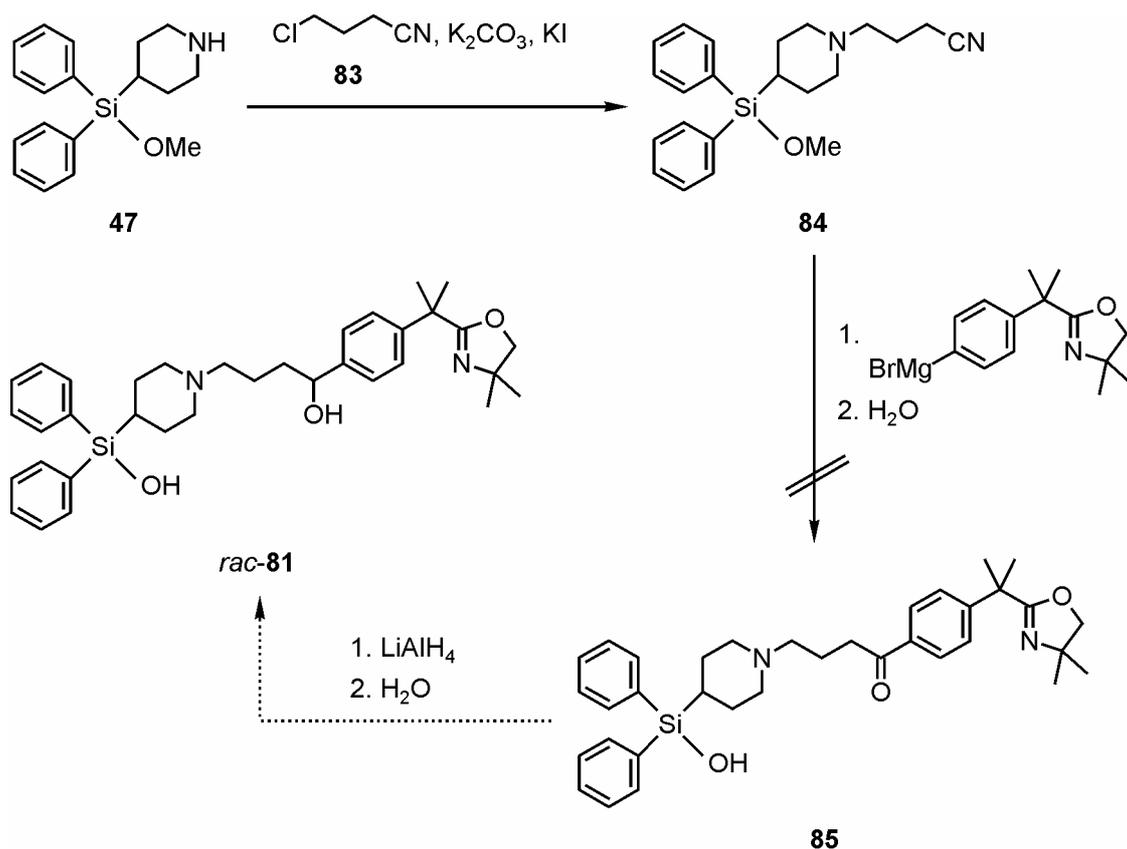


Schema 3.15

Schrittweise Umsetzung von **73** mit Triethylamin, Chlorameisensäureethylester und dem Methoxysilan **47** in Tetrahydrofuran ergab das Amid **80**, welches als Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran und anschließende Hydrolyse in die Verbindung *rac-81* überführt werden konnte. Dessen

Hydrolyse mit Salzsäure und die anschließende Reaktion des entstandenen Esters *rac*-**82**·2HCl mit Natriumhydroxid in einem Wasser/Methanol-Gemisch ergab schließlich nach Neutralisation der alkalischen Lösung die Zielverbindung *rac*-**15** in 42%iger Gesamtausbeute.

Ursprünglich wurde versucht, das Silanol *rac*-**81** auf dem in Schema 3.16 aufgezeigten Wege darzustellen.



Schema 3.16

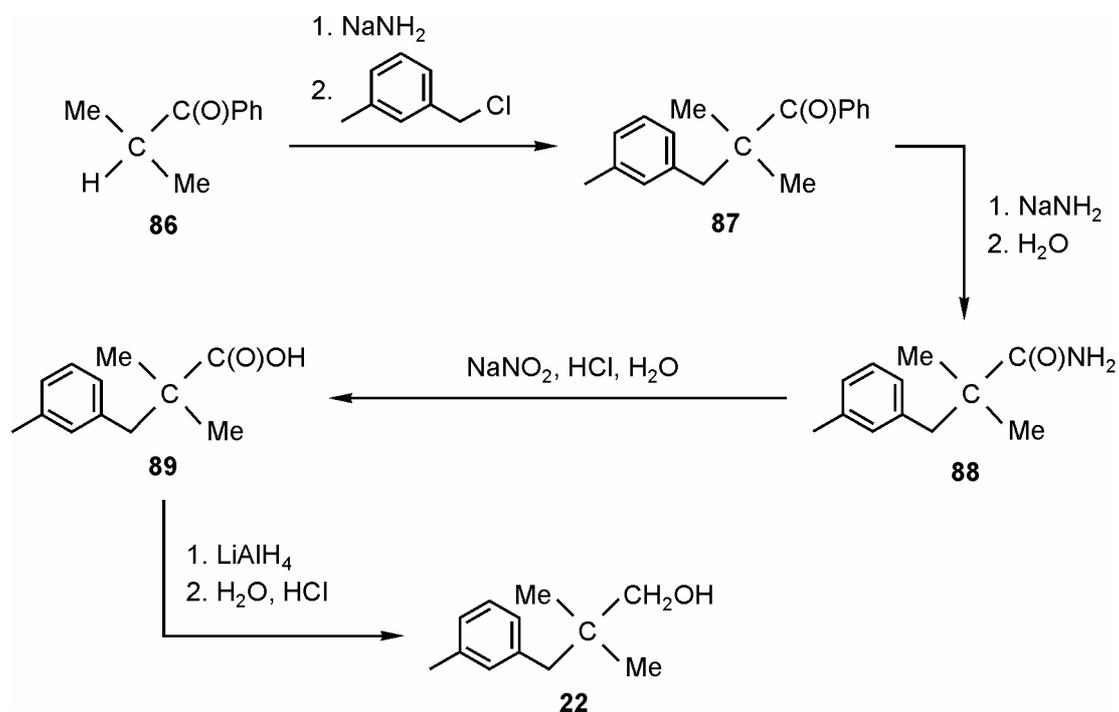
Hierbei ergab die Reaktion des Methoxysilans **47** mit kommerziell erhältlichem 4-Chlorbutannitril (**83**) in 2-Butanon in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kaliumiodid in 54%iger Ausbeute das *N*-alkylierte Silan **84**. Dieses wurde mit dem aus Magnesiumspänen und dem Oxazolderivat **79** hergestellten Grignardreagenz in Tetrahydrofuran umgesetzt, und es wurde anschließend mit Wasser versetzt. Die erwünschte Keto-Verbindung **85** konnte jedoch mit keiner Analysemethode (GC-, NMR- und MS-Analytik des Rohproduktes) detektiert werden; stattdessen waren im Reaktionsgemisch nur das Silan **47** und hydrolysiertes Grignardreagenz nachweisbar (MS- und GC/MS-Analytik).

4. SILICIUM- UND GERMANIUMHALTIGE ANALOGA UND DERIVATE DES RIECHSTOFFS MAJANTOL

4.1 Synthesen

4.1.1 Darstellung von Majantol (22)

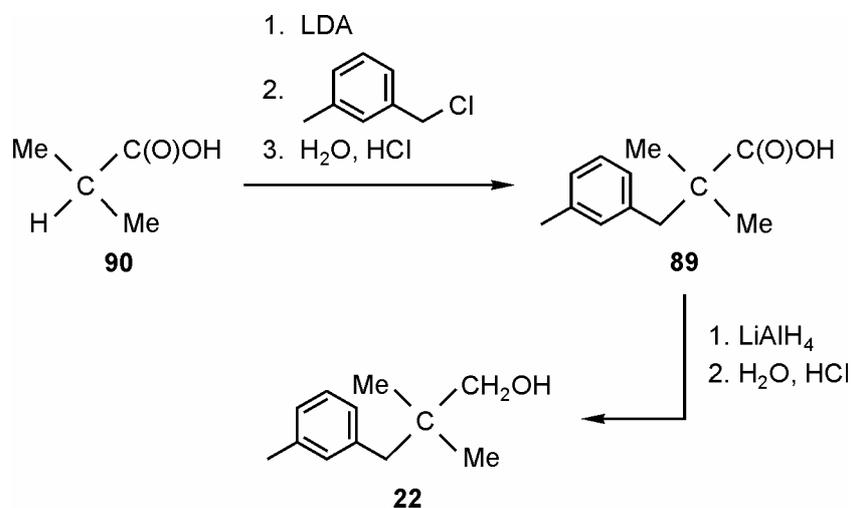
Die Darstellung von Majantol (22) erfolgte in Anlehnung an Lit. [113] in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 4.1.



Schema 4.1

Die Deprotonierung von käuflichem 2-Methyl-1-phenylpropan-1-on (**86**) mit Natriumamid — gefolgt von der Umsetzung mit 3-Methylbenzylchlorid in Diethylether — ergab in 94%iger Ausbeute 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)-1-phenylpropan-1-on (**87**), welches durch erneute Reaktion mit Natriumamid in Toluol und nachfolgende wässrige Aufarbeitung in 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanamid (**88**) überführt wurde (Ausbeute 93%). Dessen Umsetzung mit Natriumnitrit in Salzsäure lieferte die korrespondierende Carbonsäure **89** in 67%iger Ausbeute, durch deren Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende saure wässrige Aufarbeitung schließlich die Zielverbindung **22** in 89%iger Ausbeute erhalten werden konnte.

Als Alternative zu der literaturbekannten Darstellung von Majantol, wie sie in Schema 4.1 aufgezeigt wird, wurde eine weit weniger aufwendige Synthese von **22** entwickelt, welche in Schema 4.2 dargestellt ist.



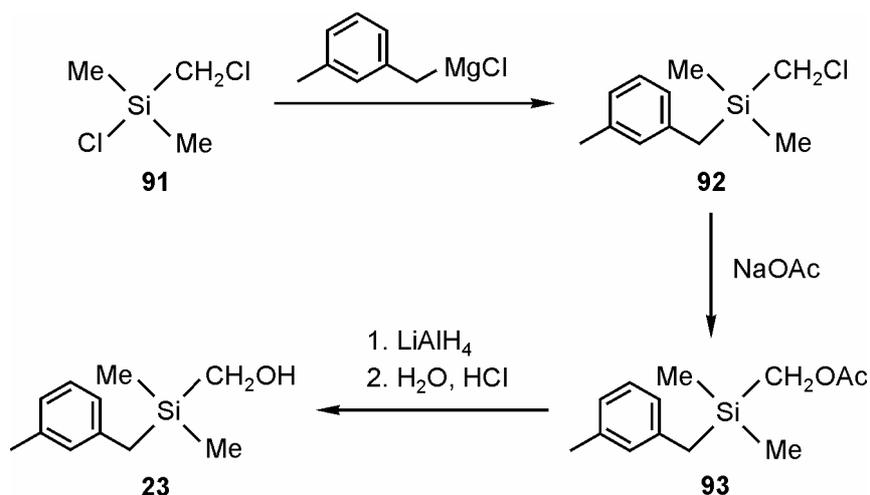
Schema 4.2

Hierbei wurde kommerziell erhältliche Isobuttersäure (**90**) durch Umsetzung mit 2 Mol-Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran, nachfolgende Reaktion mit 3-Methylbenzylchlorid in einem Tetrahydrofuran/*n*-Pentan-Gemisch und saure Aufarbeitung in 57%iger Ausbeute zunächst in 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propansäure (**89**) überführt. Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und nachfolgende Hydrolyse ergab schließlich in 89%iger Ausbeute die Zielverbindung **22**.

4.1.2 Darstellung von Sila-majantol (**23**)

Die Darstellung von Sila-majantol (**23**) erfolgte in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 4.3 ausgehend von kommerziell erhältlichem Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**91**).

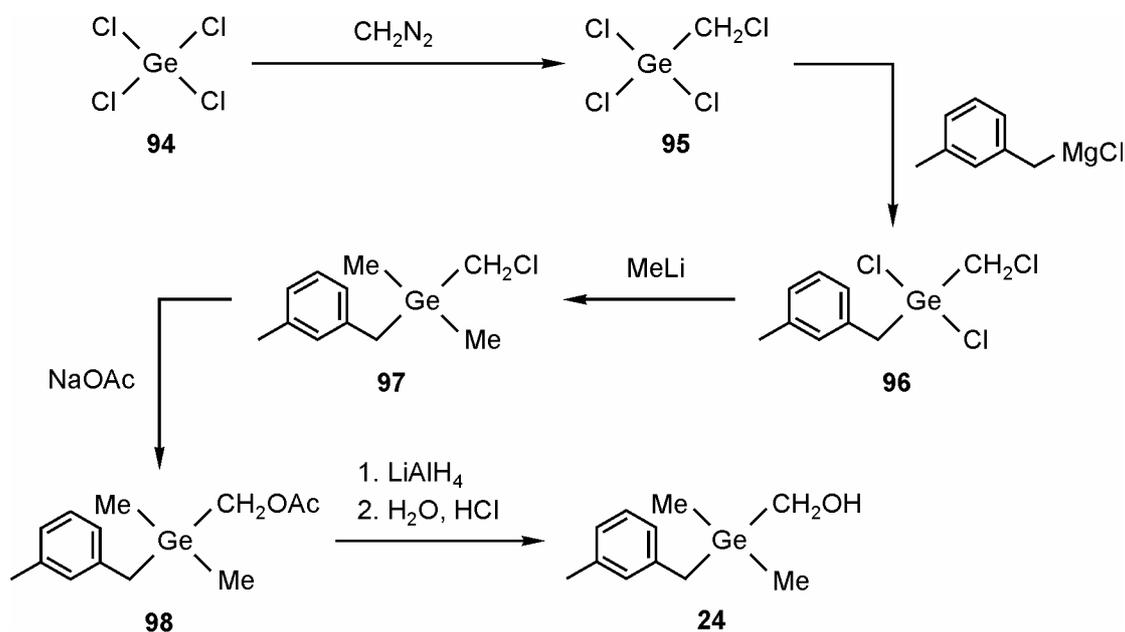
Die Reaktion von **91** mit 3-Methylbenzylmagnesiumchlorid (*in situ* hergestellt durch Reaktion von Magnesium mit 3-Methylbenzylchlorid in Diethylether) in Diethylether lieferte in 65%iger Ausbeute (Chlormethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)silan (**92**), durch dessen Umsetzung mit Natriumacetat in Dimethylformamid (Acetoxymethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)silan (**93**) erhalten wurde (Ausbeute 69%). Dessen Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether, gefolgt von wässriger Aufarbeitung, ergab schließlich in 91%iger Ausbeute die Zielverbindung **23**.



Schema 4.3

4.1.3 Darstellung von Germa-majantol (**24**)

Die Darstellung von Germa-majantol (**24**) erfolgte in einer fünfstufigen Synthese gemäß Schema 4.4.



Schema 4.4

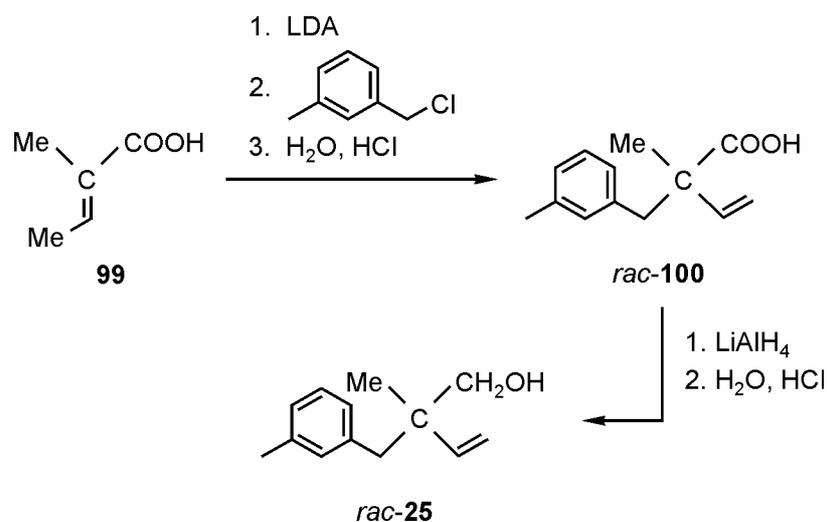
Kommerziell erhältliches Tetrachlorgerman (**94**) wurde in Analogie zu Lit. [114] durch Umsetzung mit einem Mol-Äquivalent Diazomethan in 58%iger Ausbeute in Trichlor(chlormethyl)german (**95**) überführt, dessen Reaktion mit einem Mol-Äquivalent 3-Methylbenzylmagnesiumchlorid (*in situ* hergestellt durch Reaktion von Magnesium mit

3-Methylbenzylchlorid in Diethylether) in Diethylether Dichlor(chlormethyl)-(3-methylbenzyl)german (**96**) ergab (Ausbeute 39%). Die Umsetzung von **96** mit 2 Mol-Äquivalenten Methyllithium in Diethylether lieferte in 90%iger Ausbeute (Chlormethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)german (**97**), welches durch Reaktion mit Natriumacetat in Dimethylformamid in (Acetoxymethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)german (**98**) überführt wurde (Ausbeute 87%). Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether — gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung — lieferte schließlich in 86%iger Ausbeute die Zielverbindung **24**.

4.1.4 Darstellung chiraler Derivate von Majantol (**22**) und Sila-majantol (**23**)

4.1.4.1 Darstellung von *rac*-2-Methyl-2-(3-methylbenzyl)but-3-en-1-ol (*rac*-**25**)

Die Darstellung von *rac*-2-Methyl-2-(3-methylbenzyl)but-3-en-1-ol (*rac*-**25**) erfolgte in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 4.5.

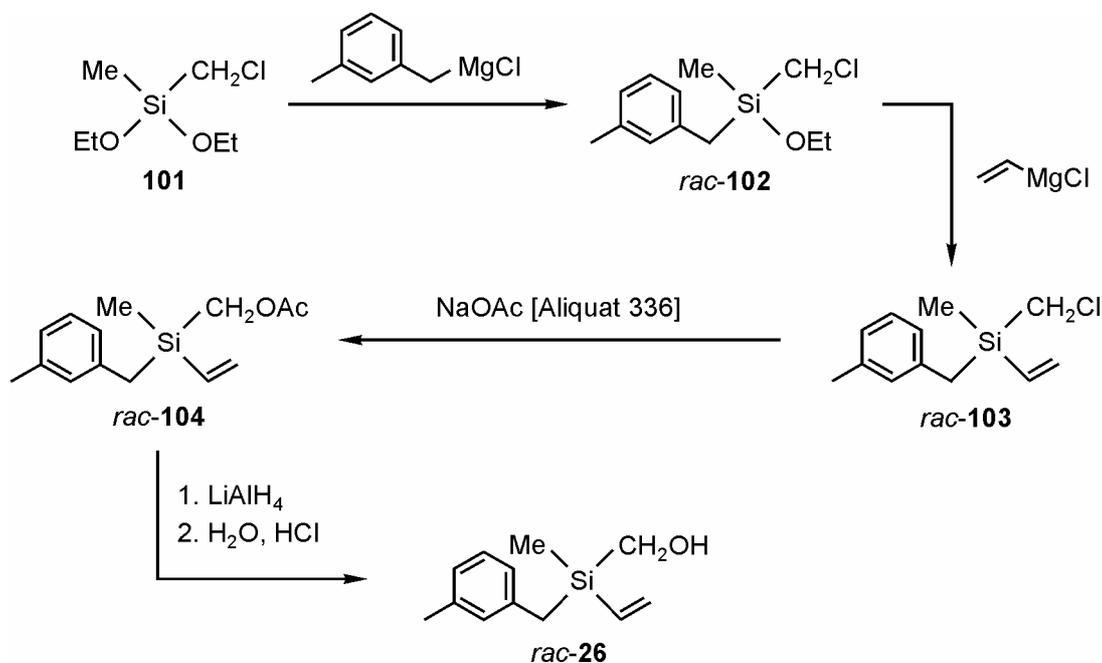


Schema 4.5

Die Reaktion von kommerziell erhältlicher (*2E*)-2-Methylbut-2-ensäure (**99**) mit 2 Mol-Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran und nachfolgende Umsetzung mit 3-Methylbenzylchlorid in einem Tetrahydrofuran/*n*-Pentan-Gemisch lieferte nach saurer wässriger Aufarbeitung in 55%iger Ausbeute *rac*-2-Methyl-2-(3-methylbenzyl)but-3-ensäure (*rac*-**100**). Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether — gefolgt von einer Hydrolyse mit Salzsäure — ergab schließlich in 89%iger Ausbeute die Zielverbindung *rac*-**25**.

4.1.4.2 Darstellung von *rac*-(Hydroxymethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan (*rac*-**26**)

Die Darstellung von *rac*-(Hydroxymethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan (*rac*-**26**) erfolgte in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 4.6 ausgehend von (Chlormethyl)diethoxy(methyl)silan (**101**).



Schema 4.6

Durch Reaktion von **101** mit 3-Methylbenzylmagnesiumchlorid (*in situ* hergestellt durch Reaktion von Magnesium mit 3-Methylbenzylchlorid in Diethylether) in Diethylether wurde in 51%iger Ausbeute *rac*-(Chlormethyl)ethoxy(methyl)(3-methylbenzyl)silan (*rac*-**102**) erhalten, welches durch Umsetzung mit Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran in 85%iger Ausbeute in *rac*-(Chlormethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan (*rac*-**103**) überführt wurde. Dessen Reaktion mit Natriumacetat in DMF in Gegenwart von Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat 336[®]) lieferte in 55%iger Ausbeute *rac*-(Acetoxymethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan (*rac*-**104**), welches schließlich durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether — gefolgt von einer sauren wässrigen Aufarbeitung — in die Zielverbindung *rac*-**26** überführt wurde (Ausbeute 83%).

4.1.4.3 Trennung der racemischen Verbindungen *rac*-**25** und *rac*-**26** in die Enantiomere

Die (+)- und (-)-Enantiomere der C/Si-analogen Verbindungen **25** und **26** konnten ausgehend von den entsprechenden Racematen *rac*-**25** bzw. *rac*-**26** durch präparative Flüssigkeitschromatographie (HPLC) an chiraler stationärer Phase (kommerziell erhältliche HPLC-Säule CHIRALPAK 50801 der Firma Chiral Technologies Europe) unter Verwendung von Acetonitril als Laufmittel erhalten werden. Die Trennung wurde mittels eines UV-Diodenarrays verfolgt. Die enantiomerenreinen Verbindungen (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26** (optische Drehungen in Methanol bestimmt, s. Kap. 4.3) wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten.

Die Verbindungen (+)-**25** und (+)-**26** wurden aus dem ersten Eluat isoliert, die korrespondierenden Antipoden (-)-**25** und (-)-**26** aus dem zweiten. Gesezt den Fall, dass die identisch konfigurierten Enantiomere der C/Si-Analoga **25** und **26** dieselbe Art der Wechselwirkung mit der chiralen stationären Phase eingehen, hätten die Verbindungen (+)-**25** und (+)-**26** dieselbe absolute Konfiguration. Gleiches würde für die Verbindungen (-)-**25** und (-)-**26** gelten. Prinzipiell können die Vorzeichen zweier C/Si-analoger enantiomerenreiner Verbindungen jedoch nicht zur Zuordnung absoluter Konfigurationen herangezogen werden.^[42] Um sichere Kenntnisse über die absolute Konfiguration der Verbindungen (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26** zu erhalten, ist es daher unabdingbar, diese durch diesbezüglich geeignete Methoden, beispielsweise durch Kristallstrukturanalyse diastereomerer Derivate, gesondert zu bestimmen. Derartige kristalline Derivate konnten jedoch bis dato nicht erhalten werden.

4.2 Bestimmung der Enantiomerenreinheiten

Die Enantiomerenreinheiten der Verbindungen (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26**, und (-)-**26** wurden durch analytische Flüssigchromatographie (HPLC) an chiraler stationärer Phase (kommerziell erhältliche HPLC-Säule CHIRALPAK 50801 der Firma Chiral Technologies Europe) bestimmt. Dabei diente ein UV-Diodenarray als Detektor. Entsprechend der relativen Nachweisgrenze dieser Messmethode konnte für alle Substanzen auf eine Enantiomerenreinheit von $\geq 99\%$ ee geschlossen werden. Die entsprechenden Chromatogramme finden sich in Abb. 4.1.

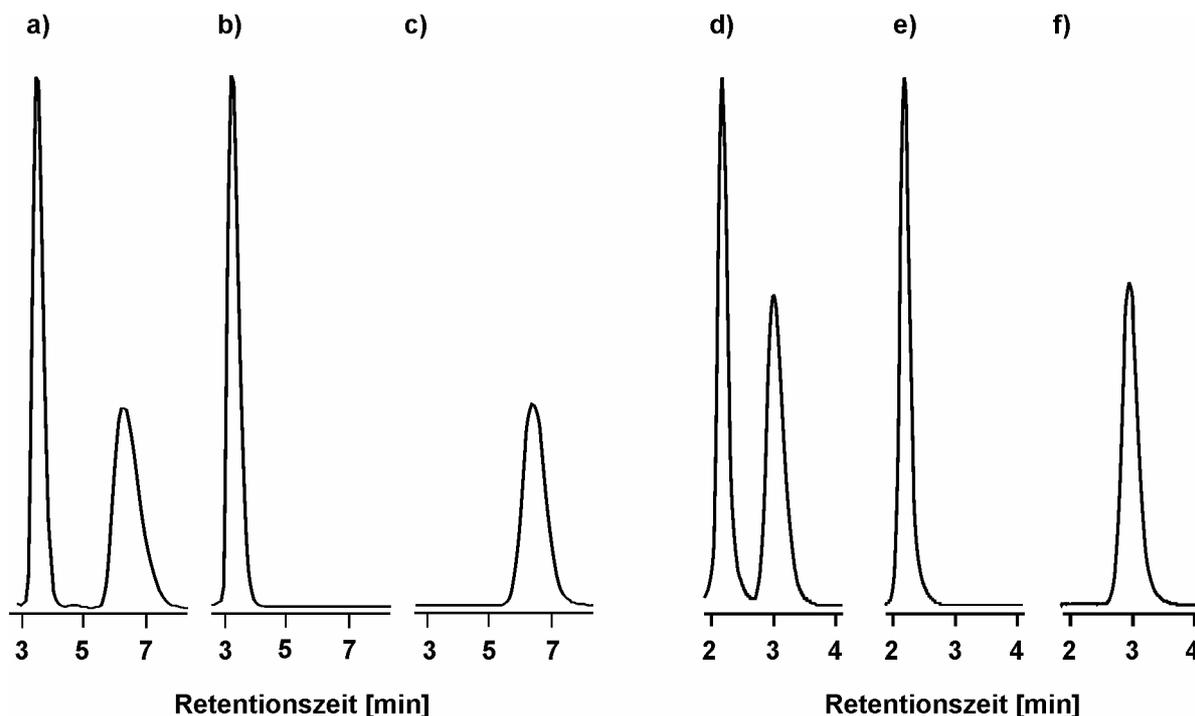


Abb. 4.1: Quantitative chromatographische Bestimmung (HPLC) der Enantiomerenreinheiten von (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26**: a) Chromatogramm von *rac*-**25**; b) Chromatogramm von enantiomerenreinem ($\geq 99\%$ ee) (+)-**25**; c) Chromatogramm von enantiomerenreinem ($\geq 99\%$ ee) (-)-**25**; d) Chromatogramm von *rac*-**26**; e) Chromatogramm von enantiomerenreinem ($\geq 99\%$ ee) (+)-**26**; f) Chromatogramm von enantiomerenreinem ($\geq 99\%$ ee) (-)-**26**.

4.3 Chiroptische Messungen

Die optischen Drehungen der Verbindungen (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26** wurden in Methanol bei fünf verschiedenen Wellenlängen gemessen. Tab. 4.1 fasst die Ergebnisse dieser Messungen zusammen.

Tab. 4.1: Spezifische optische Drehungen der Verbindungen (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26** in Methanol ($c = 10.0$ mg/mL, $d = 1.00$ dm, $T = 20.0$ °C).

λ [nm]	(+)- 25	(-)- 25	(+)- 26	(-)- 26
365	+47.1	-47.1	+2.8	-2.8
435	+24.8	-24.8	+1.0	-1.0
546	+12.6	-12.6	+0.5	-0.5
577	+10.8	-10.8	+0.4	-0.4
589	+10.2	-10.2	+0.3	-0.3

4.4 Theoretische Untersuchungen¹

Von den C/Si/Ge-analogen Verbindungen **22**, **23** und **24** konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Kristalle des Silans **23** und des Germans **24** enthalten jeweils zwei Konformere in der asymmetrischen Einheit (**23-I/23-II** bzw. **24-I/24-II**) von denen jeweils eines, namentlich **23-I** bzw. **24-I**, nahezu isostrukturell zu dem im Kristall des Alkohols **22** gefundenen Konformer ist. Die Gerüste dieser Konformere sind in Abb. 4.2 dargestellt. Auf weitere Details der Kristallstrukturen wird in Kap. 7 näher eingegangen.

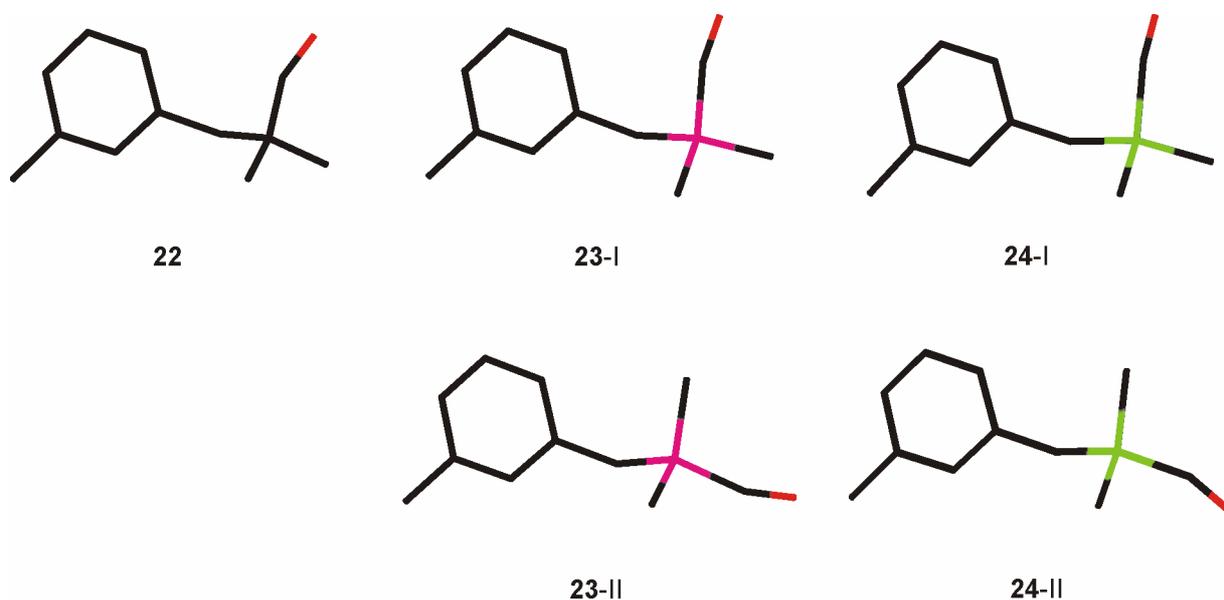


Abb. 4.2: Gerüste der Konformere **22**, **23-I** und **24-I** (oben) und der Konformere **23-II** und **24-II** (unten) in den Kristallen von **22**, **23** und **24**.

Diese experimentell gefundenen Konformationen dienen als Ausgangsgeometrien für *ab-initio*-RI-MP2-Untersuchungen (TZVP-Niveau) mit dem Programm TURBOMOLE,^[115] welche eine hohe konformative Flexibilität der C/Si/Ge-Analoga **22/23/24** ergaben. Die Konformationen der hierbei berechneten energetischen Minima von **22**, **23-I** und **24-I** wiederum wurden zur Berechnung der elektrostatischen Potentiale und der Elektronendichten der C/Si/Ge-Analoga **22/23/24** mit dem Programm GAUSSIAN 98^[116] (B3LYP/TZVP-Niveau) herangezogen. Abb. 4.3 zeigt die dabei ermittelten elektrostatischen Potentiale (± 0.08 au), die auf eine Isofläche der Elektronendichte 0.02 au abgebildet wurden.

¹ Die hier vorgestellten Rechnungen wurden von Herrn Dipl.-Chem. M. Penka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt.

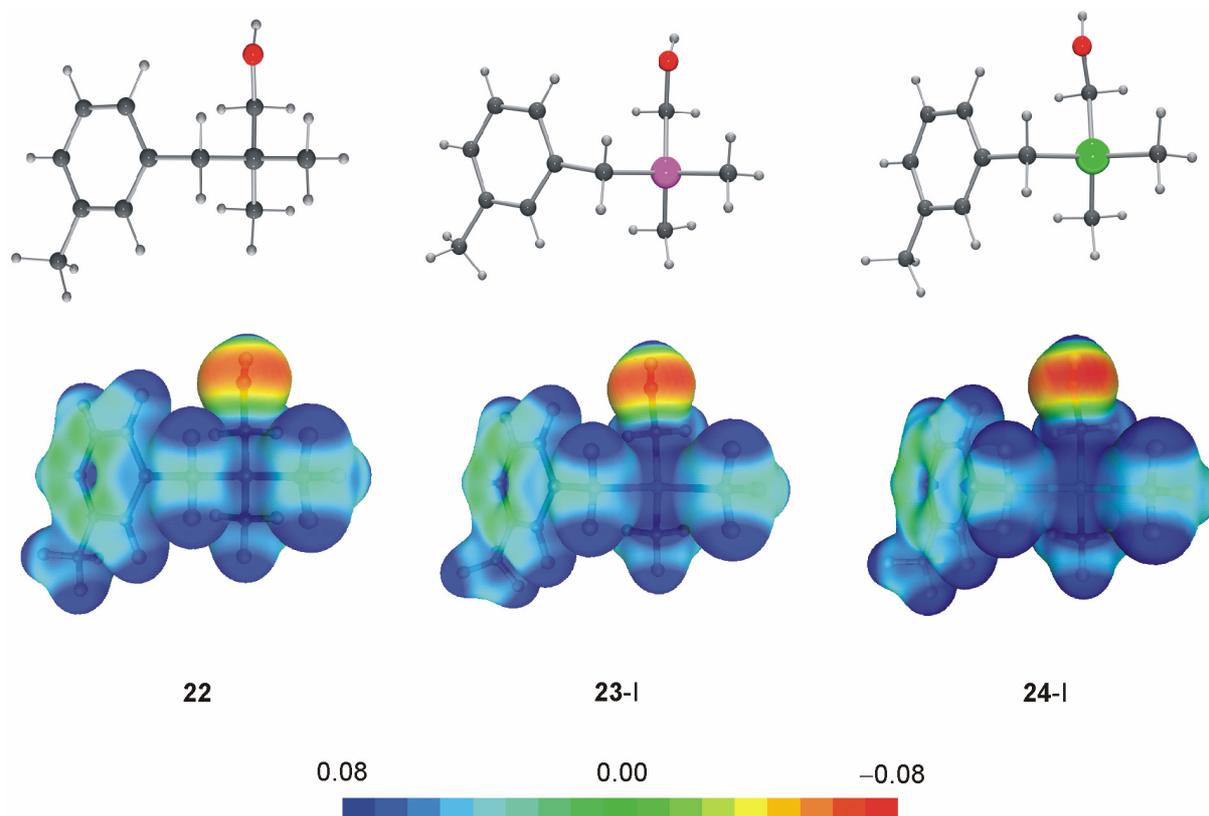


Abb. 4.3: Berechnete Strukturen (oben) und elektrostatische Potentiale (± 0.08 au) (unten) der Konformere **22** (Minimum: -0.074 au), **23-I** (Minimum: -0.078 au) und **24-I** (Minimum: -0.077 au), abgebildet auf die berechnete Isofläche der Elektronendichte 0.02 au.

Die Berechnungen zeigten, dass eine Sila- bzw. Germa-Substitution das elektrostatische Potential von Majantol nicht wesentlich verändert.

4.5 Geruchliche Charakterisierungen²

Zur Bestimmung und zum Vergleich der geruchlichen Eigenschaften von Majantol (**22**), Sila-majantol (**23**), Germa-majantol (**24**), (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26**, und (-)-**26** wurden 10%ige Lösungen der Substanzen in Diethylether hergestellt, von denen dann jeweils einige Tropfen auf einen Riechstreifen geträufelt wurden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels an der Luft konnte durch Riechen an der benetzten Stelle des jeweiligen Streifens eine Geruchscharakterisierung vorgenommen werden.

² Die geruchlichen Bewertungen wurden von Herrn Dr. H. Surburg, Symrise GmbH, Holzminden, vorgenommen.

4.5.1 Geruchscharakteristika von Majantol (**22**), Sila-majantol (**23**) und Germa-majantol (**24**)

Der Geruch des wie in Kap. 4.1.1 beschrieben dargestellten Majantols (**22**) entsprach dem des kommerziell erhältlichen Industriestandards. Er ließ sich als intensiver, typischer frischblumiger und wässrig-aldehydischer Duft nach Maiglöckchen charakterisieren.

Der Geruch von Sila-majantol (**23**) war wesentlich weniger intensiv als der von **22**, besaß aber nichtsdestoweniger den charakteristischen Maiglöckchengeruch, wenngleich er eine etwas deutlichere Terpeneol-Note [2-(4-Methylcyclohex-3-en-1-yl)propan-2-ol] aufwies.

Germa-majantol (**24**) konnte geruchlich nur sehr schwach wahrgenommen werden. Der Geruch war wenig charakteristisch und die Verwandtschaft zu dem von Majantol (**22**) nur in Nuancen erkennbar.

Somit wurden — bei aller Ähnlichkeit der Strukturen (s. Abb. 4.2; s.a. Abb. 7.5, 7.7 und 7.9) und der elektrostatischen Potentiale (s. Abb. 4.3) — für die C/Si/Ge-Analoga **22/23/24** durchaus deutliche Unterschiede in ihren geruchlichen Eigenschaften beobachtet, wobei die Abnahme der Geruchsintensität (**22** > **23** > **24**) durch die recht unterschiedliche Flüchtigkeit der verschiedenen Substanzen (**22** > **23** > **24**) erklärbar ist, wie das Gaschromatogramm in Abb. 4.4 klar unterstreicht.

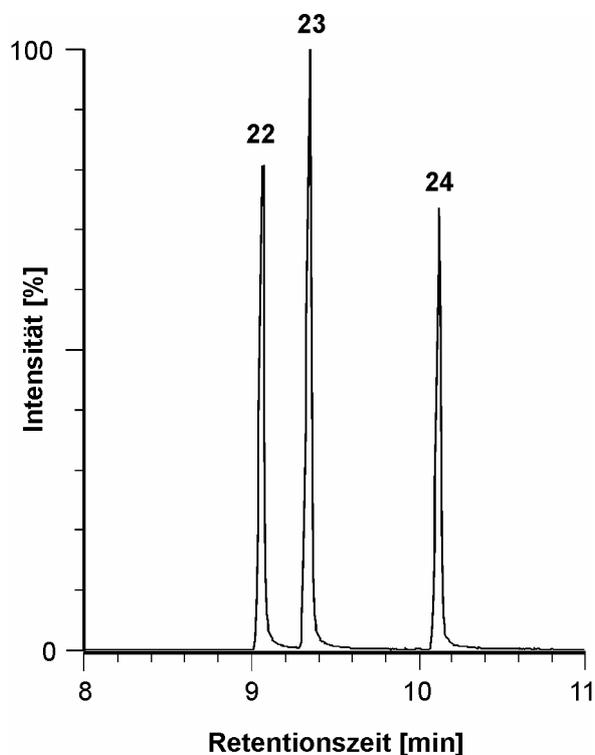


Abb. 4.4: Gaschromatogramm eines Gemisches der C/Si/Ge-analogen Verbindungen **22**, **23** und **24**.

4.5.2 Geruchscharakteristika von (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26**

Der Geruch der Kohlenstoff-Verbindung (+)-**25** wurde als stark blumig und Linalool-ähnlich — mit einem nur sehr schwachen Majantol-ähnlichen Charakter — empfunden und konnte sehr viel intensiver wahrgenommen werden als der des Antipoden (-)-**25**. Letzterer lies sich ebenfalls als blumig beschreiben, erinnerte aber mehr an Majantol und zeigte keinerlei Linalool-Verwandtschaft.

Dieses Ergebnis zeigt klar, dass der Ersatz einer der beiden geminalen Methyl-Gruppen des Majantols durch einen Vinyl-Rest zu signifikanten Veränderungen in den geruchlichen Eigenschaften führt. Darüberhinaus zeigen sich deutliche Unterschiede im Geruch der Enantiomere (+)-**25** und (-)-**25**. Dies ist zunächst nicht sonderlich überraschend, gibt es doch bereits zahlreiche prominente Beispiele für einen derartigen Sachverhalt; es sei an dieser Stelle nur auf die unterschiedlichen Geruchseigenschaften der Enantiomerenpaare des Limonens ((+)-Enantiomer: Geruch nach Zitronen; (-)-Enantiomer: Geruch nach Orangen) oder des Carvons ((+)-Enantiomer: Geruch nach Kümmel; (-)-Enantiomer: Geruch nach Minze) hingewiesen. Viel spannender ist jedoch die Frage nach Unterschieden und Gemeinsamkeiten der C/Si-Analoga dieser Verbindungsgruppe.

Der Geruch der Silicium-Verbindung (+)-**26** war intensiver als der ihres Kohlenstoff-Analogons (+)-**25** und wies ein komplett unterschiedliches Geruchsprofil auf: Der Geruch von (+)-**26** erwies sich nicht als blumig, sondern erinnerte an den Geruch des in vielen Pilzarten vorkommenden (*R*)-1-Octen-3-ols^[117] und zeigte auch erdige und muffige Nuancen. Dem Antipoden (-)-**26** fehlte bei einer sehr schwachen Intensität die pilzige Note; ein nur sehr leichter rosig muguetartiger Geruch war wahrnehmbar.

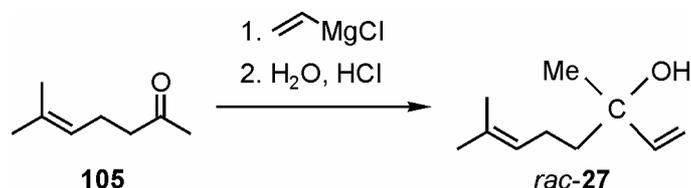
Die Veränderung der geruchlichen Eigenschaften beider Enantiomere der Kohlenstoff-Verbindung **25** durch Sila-Substitution des stereogenen Kohlenstoff-Zentrums lässt sich somit durchaus als drastisch bezeichnen: Sowohl im Geruch als auch in der Geruchsintensität unterscheiden sich die Silicium-Verbindungen (+)-**26** und (-)-**26** komplett von ihren Kohlenstoff-Analoga (+)-**25** bzw. (-)-**25**. Eine plausible Erklärung für derart eklatante Sila-Substitutions-Effekte kann derzeit noch nicht gegeben werden.

5. SILA-LINALOOL ALS SILICIUMHALTIGES ANALOGON EINES INSEKTENPHEROMONS

5.1 Synthesen

5.1.1 Darstellung von *rac*-Linalool (*rac*-27)

Die Darstellung von *rac*-Linalool (*rac*-27) erfolgte durch Umsetzung von wohlfeilem 6-Methylhept-5-en-2-on (**105**) mit Vinylmagnesiumchlorid in einem Diethylether/Tetrahydrofuran-Gemisch (Schema 5.1). Nach saurer wässriger Aufarbeitung konnte *rac*-27 in 70%iger Ausbeute isoliert werden.

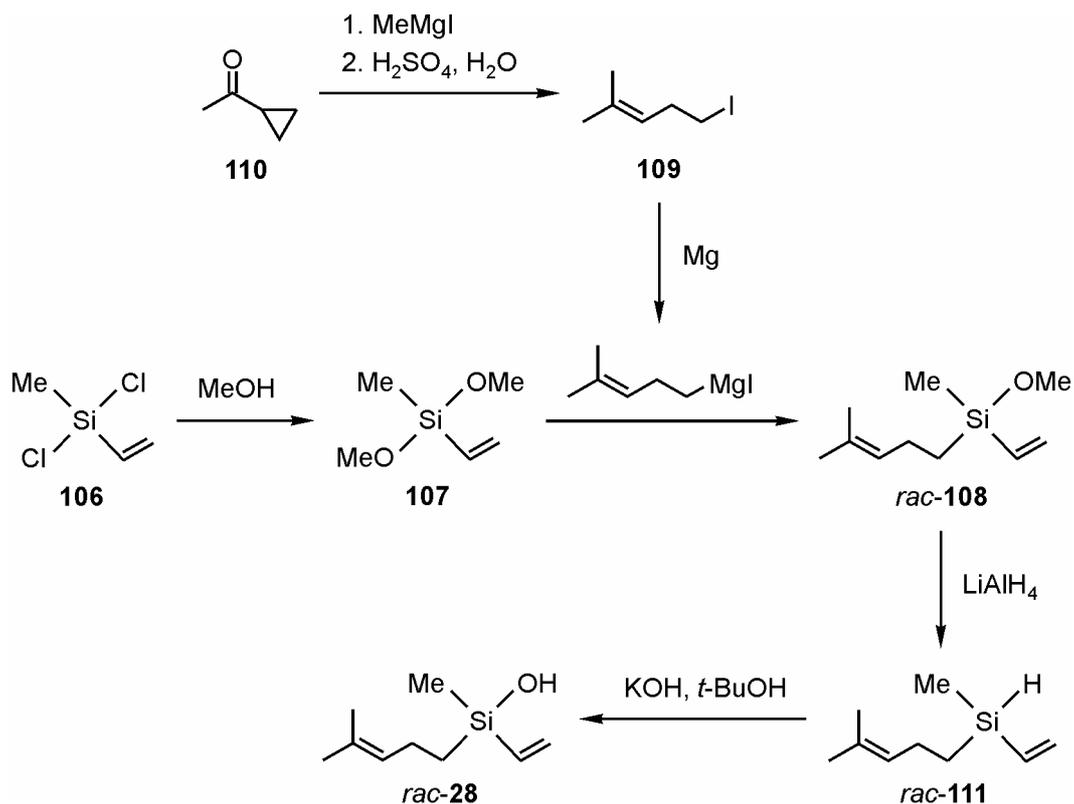


Schema 5.1

5.1.2 Darstellung von *rac*-Sila-linalool (*rac*-28)

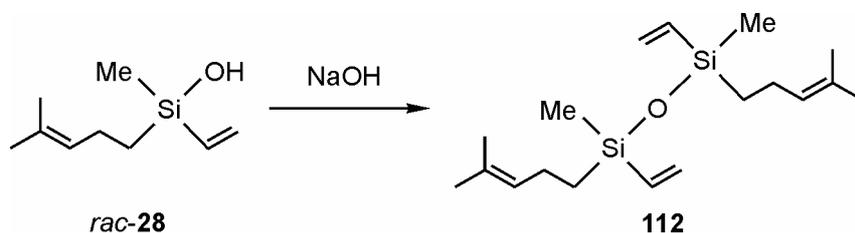
Das bereits literaturbekannte^[64] *rac*-Sila-linalool (*rac*-28) wurde über einen neuen Syntheseweg ausgehend von käuflichem Dichlor(methyl)vinylsilan (**106**) dargestellt (Schema 5.2).

Die Umsetzung von **106** mit Methanol in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Triethylamin lieferte in 65%iger Ausbeute Dimethoxy(methyl)vinylsilan (**107**), welches durch Reaktion mit einem Mol-Äquivalent 4-Methylpent-3-en-1-ylmagnesiumiodid in Diethylether in *rac*-Methoxy(methyl)(4-methylpent-3-en-1-yl)vinylsilan (*rac*-**108**) überführt wurde (Ausbeute 50%). Hierfür benötigtes 5-Iod-2-methylpent-2-en (**109**) wurde in Analogie zu Lit. [118] durch Reaktion von Methylmagnesiumiodid mit Acetylcyclopropan (**110**) in Diethylether und anschließende saure wässrige Aufarbeitung in 69%iger Ausbeute gewonnen.



Schema 5.2

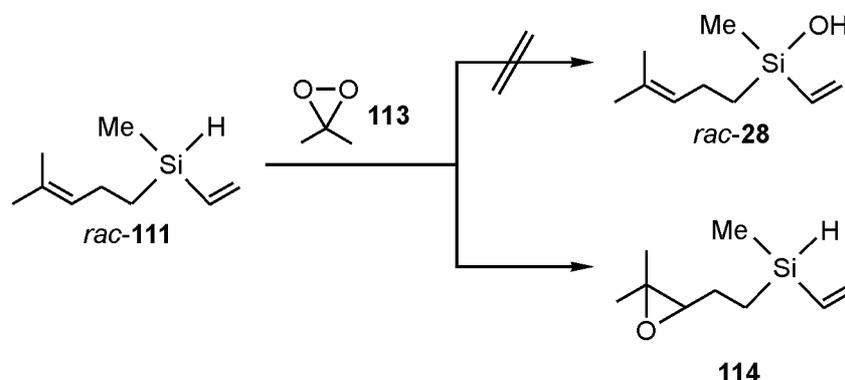
Die Reduktion von *rac-108* mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether ergab in 63%iger Ausbeute *rac*-Methyl(4-methylpent-3-en-1-yl)vinylsilan (*rac-111*), dessen Reaktion mit Kaliumhydroxid in *tert*-Butanol schließlich in 92%iger Ausbeute die Zielverbindung *rac-28* lieferte. In geringer Menge entstandenes Disiloxan **112** (Schema 5.3), dessen Vorhandensein im Rohprodukt durch GC/MS-Messungen angezeigt wurde, konnte leicht destillativ entfernt werden.



Schema 5.3

Trotzdem wurde zusätzlich versucht, einen Zugang zu *rac-28* zu schaffen, der ohne die relativ harschen Hydrolysebedingungen auskommt, und daher eine Disiloxan-Bildung vielleicht völlig vermeidet. Dazu wurde das Hydridosilan *rac-111* mit einer stöchiometrischen Menge Dimethyldioxiran (**113**) in Aceton umgesetzt (Schema 5.4). Hydridosilane werden in einer

derartigen Reaktion gewöhnlich direkt in die entsprechenden Silanole überführt. Allerdings zeigte sich, dass die Epoxidierung der Doppelbindung des 4-Methylpent-3-en-1-yl-Restes von *rac*-**111** durch **113** kinetisch deutlich bevorzugt war, so dass als Reaktionsprodukt nur das Silan **114** in 85%iger Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema 5.4

5.2 Geruchliche Charakterisierung

Zur Bestimmung und zum Vergleich der geruchlichen Eigenschaften von *rac*-Linalool (*rac*-**27**) und *rac*-Sila-linalool (*rac*-**28**) wurden 10%ige Lösungen der Substanzen in Diethylether hergestellt, von denen dann jeweils einige Tropfen auf einen Riechstreifen geträufelt wurden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels an der Luft konnte durch Riechen an der benetzten Stelle des jeweiligen Streifens eine Geruchscharakterisierung vorgenommen werden.

rac-Sila-linalool (*rac*-**28**) hatte dabei zu Anfang eine sehr viel höhere Intensität und zeigte eine aggressive, beinahe unangenehme pilzige Note. Es roch krautiger und viel stärker nach Lavendel als *rac*-Linalool (*rac*-**27**) und war weniger haftfest, d.h. nach etwas mehr als 5 Minuten war der Geruch schon verflogen, während *rac*-Linalool (*rac*-**27**) noch deutlich wahrnehmbar war.

5.3 Gaschromatographische Trennung der Enantiomere und GC/EAD-Messungen³

Bei der Elektroantennographie (EAG) können Rezeptorpotentiale an einer isolierten Insektenantenne, die zwischen zwei Mikroelektroden positioniert wird, aufgenommen werden. Durch Überleiten der zu untersuchenden Substanz über den so präparierten elektroantennographischen Detektor (EAD) können Potentialveränderungen registriert werden, falls eine Wechselwirkung mit den Rezeptoren der Antenne stattfindet. Kombiniert mit klassischen gaschromatographischen Messungen (\rightarrow GC/EAD) stellt die EAG eine besonders empfindliche Methode zur Bestimmung physiologisch aktiver Verbindungen in einem Vielkomponentengemisch dar (Abb 5.1).^[119]

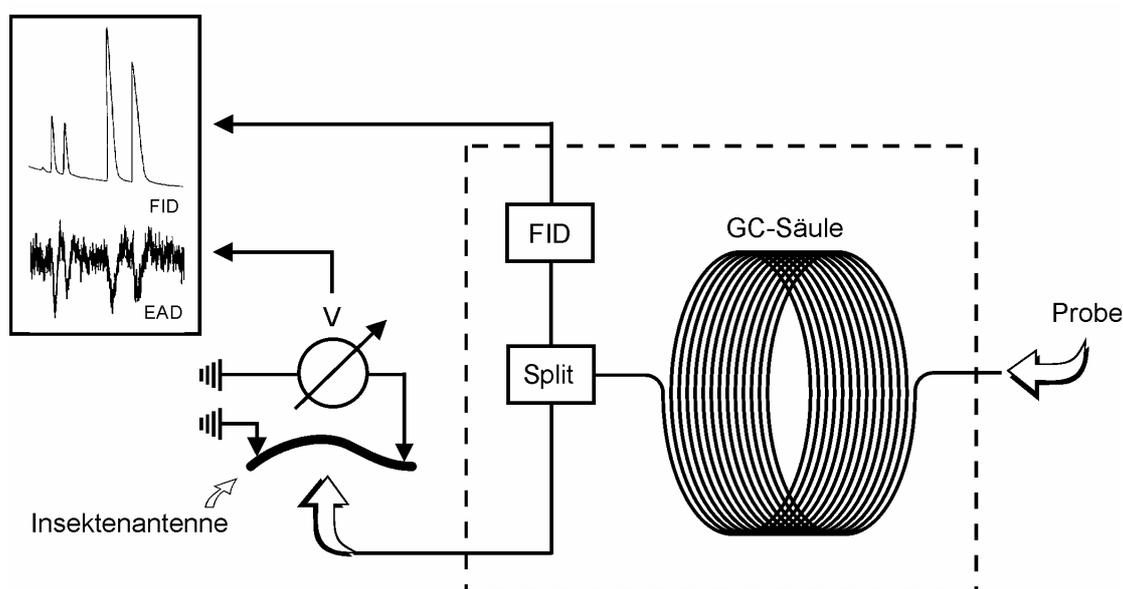


Abb 5.1: Schematischer Aufbau einer GC/EAD-Messapparatur. Das Probengemisch wird zunächst über einen Gaschromatographen in seine einzelnen Komponenten aufgetrennt. Das Eluat der GC-Säule wird dann aufgespalten: ein Teil wird einem Flammenionisationsdetektor (FID) zugeführt, der andere Teil wird über eine Insektenantenne geblasen, die über Mikroelektroden mit einem Spannungsmessgerät verbunden ist (EAD). Die simultane Aufzeichnung der Signale von FID und EAD ermöglicht die Bestimmung physiologisch aktiver Komponenten der Probe.

Die Untersuchungen der elektrophysiologischen Eigenschaften von (*R*)-**27**, (*S*)-**27**, (*R*)-**28** und (*S*)-**28** wurden mittels direkter gaschromatographischer Trennung von *rac*-**27** bzw. *rac*-**28** an

³ Die elektrophysiologischen Untersuchungen wurden von Herrn Dipl.-Biol. T. Tolasch, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, durchgeführt.

einer optisch aktiven stationären Phase (2,3-Diethyl-6-*tert*-butyldimethylsilyl- β -cyclodextrin) durchgeführt. Dabei dienten Antennen von Männchen von *Colletes cunicularius* als Detektoren. Das Gaschromatogramm und das entsprechende Elektroantennogramm, das jeweils mit einem Gemisch der C/Si-Analoga *rac*-27 und *rac*-28 erhalten wurde, sind in Abb. 5.2 dargestellt.

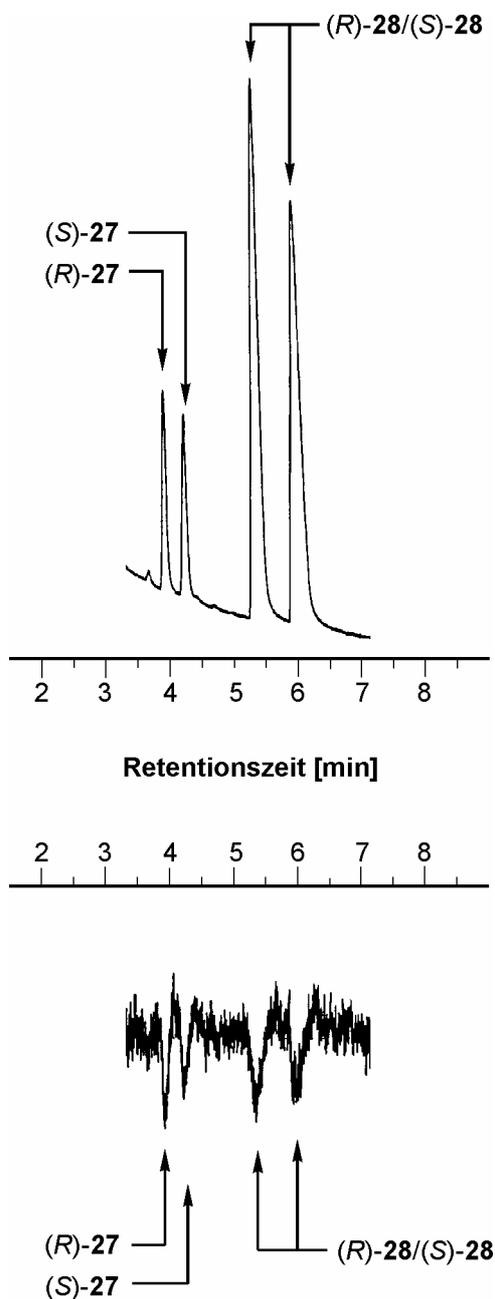


Abb. 5.2: Gaschromatogramm (oben) und Elektroantennogramm (unten) eines Gemisches der C/Si-analogen Verbindungen *rac*-27 und *rac*-28. Zur Zuordnung der Signale wurden kommerziell erhältliches (*R*)-27 und gemäß Schema 5.2 dargestelltes *rac*-28 zusätzlich getrennt voneinander vermessen.

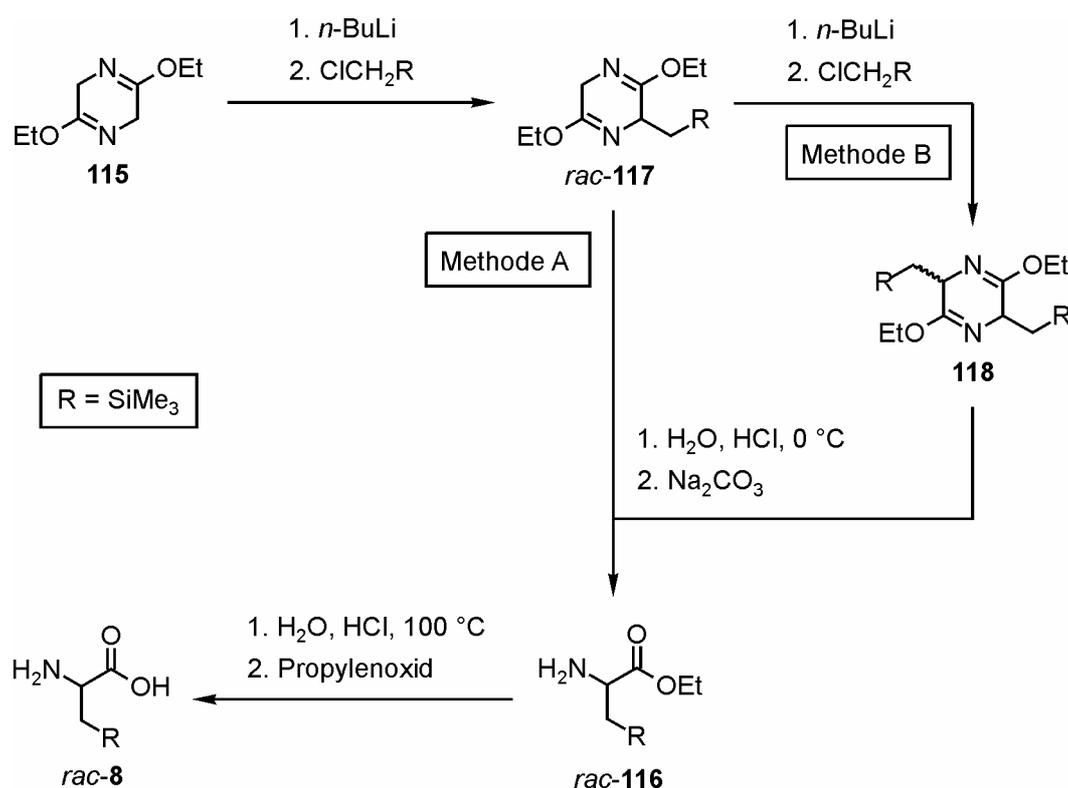
Wie deutlich zu sehen ist, werden beide Enantiomere von Linalool (**27**) und beide Enantiomere des entsprechenden Sila-Analogons **28** gleich gut detektiert. Zudem gibt es keine nennenswerten Unterschiede zwischen der Aktivität des natürlichen Pheromons und der des Sila-Analogons. Zur Etablierung dieses Ergebnisses wurden acht getrennte Läufe mit Antennen von verschiedenen Tieren durchgeführt. Die Ähnlichkeit der C/Si-Analoga **27** und **28** hinsichtlich ihrer elektrophysiologischen Aktivität ist somit viel stärker ausgeprägt als die des (*Z*)-Hexadec-13-en-11-ynylacetats (**30**) und seines Silicium-Derivates **29**, dessen Aktivität um den Faktor 10 verringert ist.^[100]

Der Versuch, die Enantiomere von Sila-linalool (**28**) im präparativen Maßstab zu erhalten, um ihre biologischen Eigenschaften in Freifeldversuchen zu untersuchen, wurde nicht unternommen, da chirale Silanole mit dem stereogenen Zentrum am Silicium-Atom in wässriger Lösung nicht konfigurationsstabil^[21] und deshalb verlässliche Ergebnisse bei Versuchen an feuchter Luft nicht zu erwarten sind.

6. SILICIUMHALTIGE α -AMINOSÄUREN UND DEREN IMMOBILISIERUNG AUF KIESELGEL

6.1 Vorarbeiten

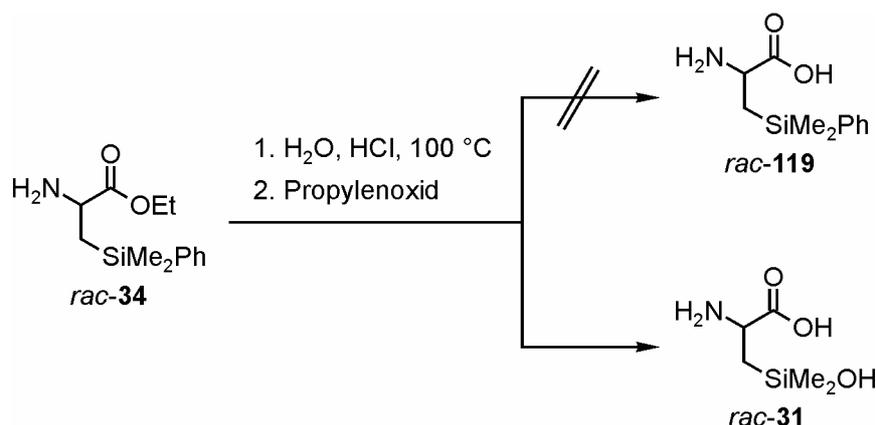
Bereits in früheren Arbeiten wurden in unserer Arbeitsgruppe effiziente Methoden zur Synthese racemischer siliciumhaltiger α -Aminosäuren entwickelt.^[88–90] Wie in Schema 6.1 beispielhaft für die Darstellung von *rac*-3-(Trimethylsilyl)alanin (*rac*-**8**) gezeigt, wurde hierbei in Anlehnung an das durch Schöllkopf etablierte Bislactimether-Verfahren^[80–87] 3,6-Diethoxy-2,5-dihydropyrazin (**115**) alkyliert und anschließend durch Hydrolyse in den α -Aminosäureethylester *rac*-**116** überführt (Methode A), welcher durch Ausschütteln mit wässriger Natriumcarbonatlösung von als Nebenprodukt entstandenem Glycinethylester befreit werden konnte. Die Hydrolyse von *rac*-**116** in siedender Salzsäure und nachfolgende Umsetzung mit Propylenoxid lieferte schließlich die gewünschte α -Aminosäure *rac*-**8**.



Schema 6.1

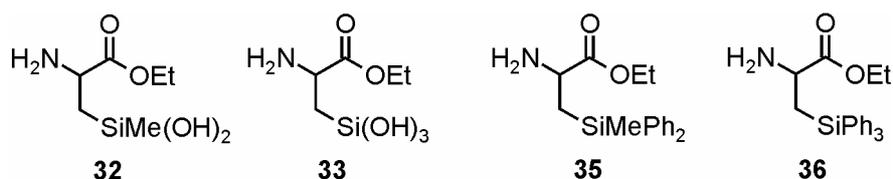
Diese Syntheseroute wurde außerdem dahingehend verbessert, dass das einfach alkylierte Zwischenprodukt *rac*-**117** vor der Hydrolyse ein zweites Mal alkyliert wurde (\rightarrow **118**), was die Ausbeute an der Zielverbindung *rac*-**8** verbesserte (Methode B).^[88]

Bei dem Versuch auf analogem Wege *rac*-3-[Dimethyl(phenyl)silyl]alanin (*rac*-119) darzustellen, erlitt man beim letzten Schritt der Synthese, der Hydrolyse des α -Aminosäureesters *rac*-34, jedoch Schiffbruch (Schema 6.2). Die Abspaltung der Phenyl-Gruppe (Si-C-Bindungsbruch) war bei den zur Esterspaltung erforderlichen Bedingungen (6 M Salzsäure, 100 °C) nicht zu vermeiden;^[101] sie lieferte statt der gewünschten α -Aminosäure *rac*-119 das Hydrolyseprodukt *rac*-31.



Schema 6.2

An diese Ergebnisse anknüpfend sollten im Rahmen dieser Arbeit auch die siliciumhaltigen α -Aminosäureethylester *rac*-35 und *rac*-36 dargestellt und hinsichtlich ihrer Hydrolyse zu den α -Aminosäuren *rac*-32 und *rac*-33 untersucht werden.



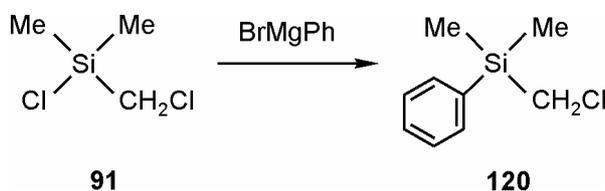
Im Anschluss daran sollte untersucht werden, ob diese SiOH-haltigen α -Aminosäuren unter den harschen Hydrolysebedingungen kondensieren (Siloxan-Bildung) und ob sie eventuell über die entstandene SiOH-Funktion an eine Kieselgeloberfläche kondensiert werden können. Eine derartige Immobilisierung würde zu einem modifizierten Kieselgelmaterial führen, das beide funktionellen Gruppen der gebundenen α -Aminosäuren enthält.

6.2 Synthesen

6.2.1 Darstellung der für die Synthese der α -Aminosäureester *rac*-34, *rac*-35 und *rac*-36 benötigten Ausgangsprodukte

6.2.1.1 Darstellung von (Chlormethyl)dimethyl(phenyl)silan (**120**)

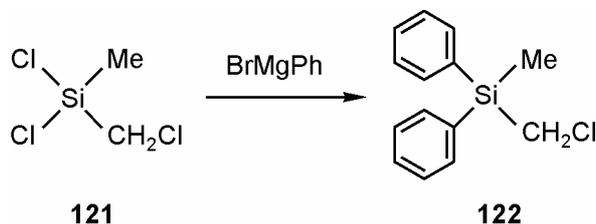
Ausgehend von käuflichem Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**91**) wurde (Chlormethyl)dimethyl(phenyl)silan (**120**) gemäß Schema 6.3 durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran analog zu Lit. [120] mit einer Ausbeute von 86% dargestellt.



Schema 6.3

6.2.1.2 Darstellung von (Chlormethyl)methyldiphenylsilan (**122**)

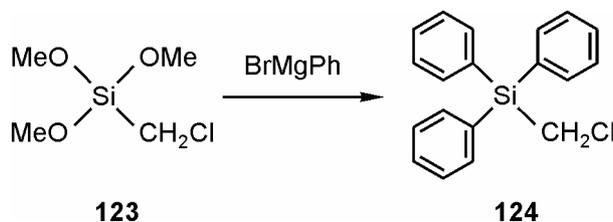
Ausgehend von käuflichem Dichlor(chlormethyl)methylsilan (**121**) wurde (Chlormethyl)methyldiphenylsilan (**122**) gemäß Schema 6.4 durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran analog zu Lit. [120] mit einer Ausbeute von 91% dargestellt.



Schema 6.4

6.2.1.3 Darstellung von (Chlormethyl)triphenylsilan (**124**)

Ausgehend von käuflichem (Chlormethyl)trimethoxysilan (**123**) wurde (Chlormethyl)triphenylsilan (**124**) gemäß Schema 6.5 durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran mit einer Ausbeute von 97% dargestellt.

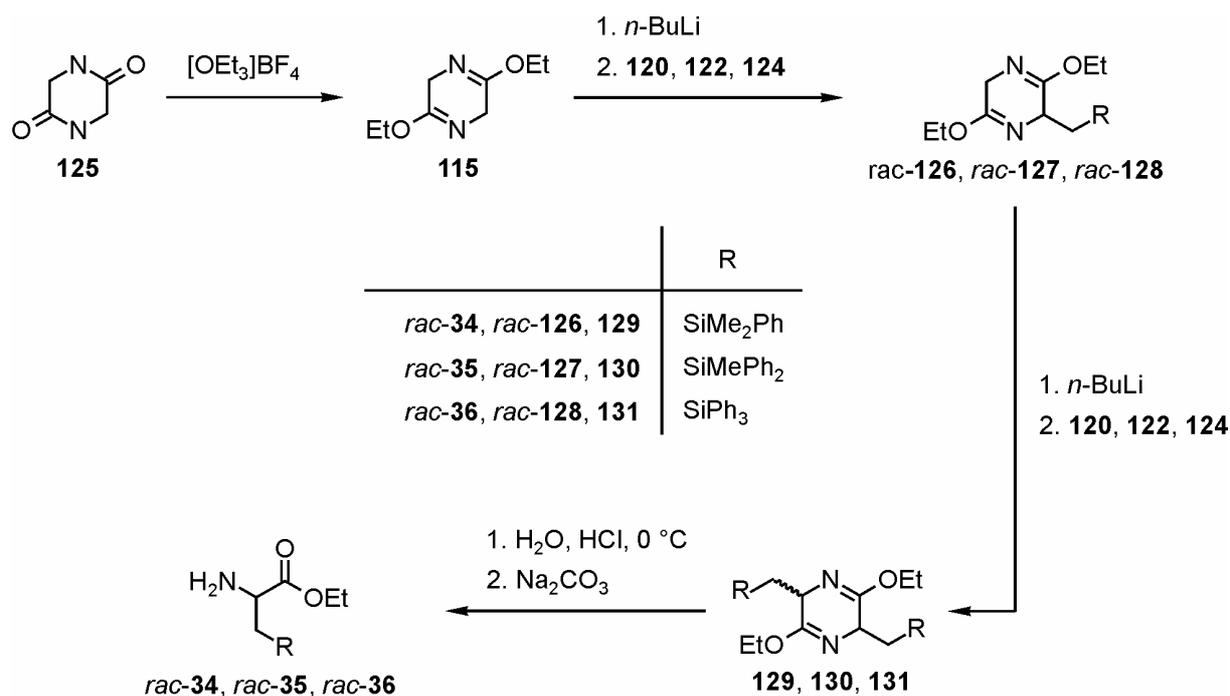


Schema 6.5

6.2.2 Darstellung der α -Aminosäureethylester *rac*-**34**, *rac*-**35** und *rac*-**36**

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Piperazin-2,5-dion (**125**) wurden die racemischen α -Aminosäureethylester *rac*-**34**, *rac*-**35** und *rac*-**36** gemäß Schema 6.6 in einer jeweils vierstufigen Synthese dargestellt.

Durch Umsetzung von **125** mit (Triethyloxonium)tetrafluoroborat in Diethylether konnte zunächst nach bekanntem Verfahren^[121] in 82%iger Ausbeute 3,6-Diethoxy-2,5-dihydropyrazin (**115**) erhalten werden. Die Deprotonierung von **115** mit einem Mol-Äquivalent *n*-Butyllithium und die anschließende Alkylierung mit einem Mol-Äquivalent der (Chlormethyl)silane **120**, **122** bzw. **124** lieferte die entsprechenden monosubstituierten Dihydropyrazine *rac*-**126**, *rac*-**127** und *rac*-**128** (jeweils nicht isoliert), die dann *in situ* nach erneuter Deprotonierung mit einem weiteren Mol-Äquivalent *n*-Butyllithium abermals mit den (Chlormethyl)silanen **120**, **122** bzw. **124** umgesetzt wurden. Dies lieferte nach wässriger Aufarbeitung jeweils ein Gemisch der mono- (*rac*-**126**, *rac*-**127** bzw. *rac*-**128**) und disubstituierten (**129**, **130** bzw. **131**) Dihydropyrazine, die ohne weitere Aufreinigung durch saure Hydrolyse zu den gewünschten α -Aminosäureethylestern *rac*-**34** (Gesamtausbeute 60%), *rac*-**35** (Gesamtausbeute 30%) und *rac*-**36** (Gesamtausbeute 9%) umgesetzt wurden. Der dabei ebenfalls anfallende Glycinethylester konnte im Verlauf der Aufarbeitung durch Ausschütteln mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung entfernt werden. Ein Vergleich der Gesamtausbeuten an den entsprechenden α -Aminosäureethylestern zeigt, dass eine nucleophile Substitution am entsprechenden (Chlormethyl)silan mit zunehmendem sterischen Anspruch des Silyl-Restes ($\text{SiMe}_2\text{Ph} < \text{SiMePh}_2 < \text{SiPh}_3$) immer schlechter abläuft.



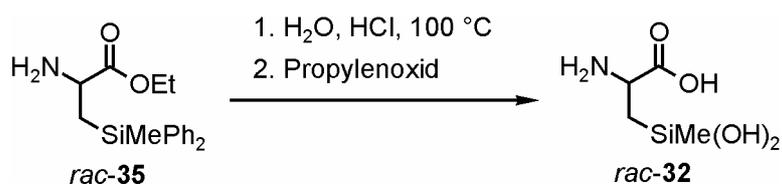
Schema 6.6

6.2.3 Hydrolyse der α -Aminosäureethylester *rac-34*, *rac-35* und *rac-36*

Die α -Aminosäureethylester *rac-34*, *rac-35* und *rac-36* wurden einer Hydrolyse mit 6 M Salzsäure bei 100 °C unterzogen und die entstandenen Hydrochloride der jeweiligen α -Aminosäuren mit Propylenoxid weiter umgesetzt. Diese Vorgehensweise lieferte bei den in früheren Arbeiten ausgeführten Synthesen siliciumhaltiger α -Aminosäuren (Synthesebeispiel s. Schema 6.1) stets die erwünschten Endprodukte. Im Falle des α -Aminosäureethylesters *rac-34* jedoch konnte anhand NMR-spektroskopischer, elementaranalytischer und massenspektrometrischer Untersuchungen der Befund früherer Arbeiten bestätigt werden, dass unter den angewendeten Reaktionsbedingungen ein Si–C-Bindungsbruch zu der ob ihrer Kondensationsbeständigkeit höchst bemerkenswerten α -Aminosäure *rac-31* führt (Schema 6.2). Die Ausbeute betrug hierbei 65%.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Hydrolyseprodukts des unter den gleichen Bedingungen erhaltenen α -Aminosäureethylesters *rac-35* belegte zweifelsfrei, dass hier beide Phenyl-Gruppen abgespalten wurden (Schema 6.7): Die charakteristischen Signale im ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum waren gänzlich verschwunden. Darüber hinaus lieferten elementaranalytische Messungen Ergebnisse, die mit dem Vorliegen der α -Aminosäure

rac-**32** konform gingen. Massenspektrometrische Untersuchungen, wie sie zur Aufdeckung der Struktur von *rac*-**31** angewendet wurden, lieferten auch in diesem Falle Hinweise auf das Vorliegen einer isolierten α -Aminosäure (Ausbeute 85%). Um die Existenz der Verbindungen *rac*-**31** und *rac*-**32** zusätzlich abzusichern, wurde versucht, durch Verdampfungskristallisation aus wässrigen Lösungen dieser Verbindungen für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Leider waren diese Versuche nicht von Erfolg gekrönt, so dass letzte Zweifel am Vorliegen von *rac*-**31** und insbesondere *rac*-**32** nicht ausgeräumt werden konnten.



Schema 6.7

Die Hydrolyse von *rac*-**36** lieferte in sehr geringer Ausbeute ein braunes Produkt, das in allen verwendeten Lösungsmitteln unlöslich war. Dieser Sachverhalt lässt auf eine polymere Struktur schließen und legt die Vermutung nahe, dass auch in diesem Falle die Phenyl-Gruppen abgespalten wurden. Auf eine eingehende Untersuchung des Hydrolyseprodukts von *rac*-**36** wurde verzichtet.

6.2.4 Umsetzungen mit Kieselgel

Um der Fragestellung nachzugehen, inwieweit sich die Hydrolyseprodukte der α -Aminosäureethylester *rac*-**34** und *rac*-**35** auf Kieselgeloberflächen immobilisieren lassen (eine diesbezügliche Untersuchung von *rac*-**36** wurde aufgrund der überaus schlechten Zugänglichkeit von *rac*-**36** nicht durchgeführt) wurde jeweils ein Gemisch des entsprechenden Esters und einer bestimmten Menge handelsüblichen Kieselgels denselben Hydrolysebedingungen wie in Kap. 6.2.3 beschrieben unterworfen, d.h. man erhitzte bei 100 °C mit 6 M Salzsäure und setzte anschließend mit Propylenoxid um. Der in beiden Fällen isolierte farblose Feststoff, der gründlich mit Wasser gewaschen wurde, um nicht gebundenes Hydrolyseprodukt von *rac*-**34** bzw. *rac*-**35** zu entfernen, war dann einer Untersuchung mittels NMR-spektroskopischer Methoden zugänglich.

6.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

In Abb. 6.1 ist ein quantitatives Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des verwendeten Kieselgels (BAKER 7024-01) gezeigt.

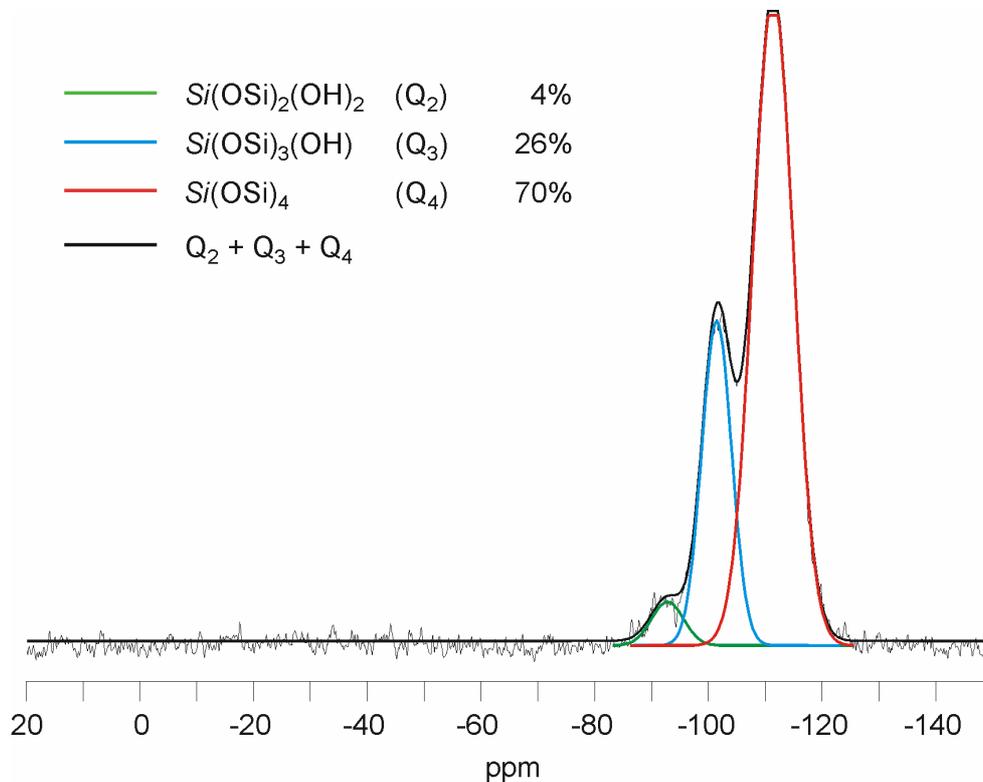


Abb. 6.1: Quantitatives Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von handelsüblichem Kieselgel (BAKER 7024-01). Hier wie im folgenden wurden die jeweiligen Signale für die Q_2 - Q_3 - und Q_4 -Gruppen mit dem Programm Win-NMR durch Lorentzkurven simuliert, deren Überlagerung das erhaltene Spektrum ergab.

Typischerweise sind 3 NMR-Signale zu erkennen. Das mit ca. 4% Gesamtintensität kleinste Signal ($\rightarrow \text{Q}_2$ -Signal) ist auf jene Si-Atome im Kieselgel zurückzuführen, die noch zwei freie OH-Gruppen tragen. Rund 26% der Si-Atome tragen immerhin noch eine freie OH-Funktion ($\rightarrow \text{Q}_3$ -Signal), während ca. 70% aller Si-Atome im betrachteten Kieselgel vollständig von Siloxanbrücken umgeben sind und keine OH-Gruppen mehr tragen ($\rightarrow \text{Q}_4$ -Signal). Dieser Sachverhalt ist in Abb. 6.2 schematisch dargestellt.

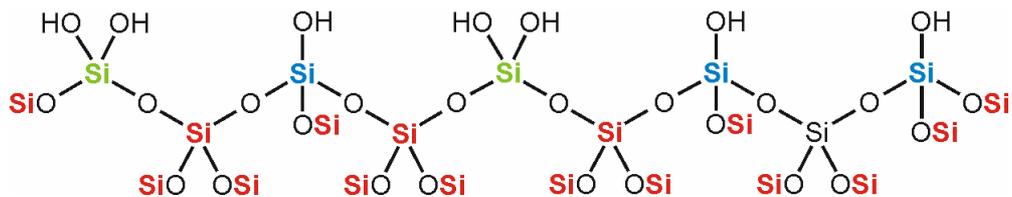


Abb. 6.2: Schematische Darstellung der Oberfläche von handelsüblichem Kieselgel mit Q₂- (grün), Q₃- (blau) und Q₄-Gruppen (rot).

Q₁-Gruppen (Si-Atome mit drei OH-Funktionen) an der Oberfläche von Kieselgel sind derart selten, dass sie über diese NMR-Methode nicht mehr detektiert werden können und daher hier wie im folgenden vernachlässigt werden.

Um sicherzustellen, dass bei den Untersuchungen zur Immobilisierung der erwähnten siliciumhaltigen α -Aminosäuren die angewendeten Reaktionsbedingungen nicht schon *a priori* eine Veränderung der Kieselgeloberfläche hinsichtlich des Vernetzungsgrades zeitigen und so das Ergebnis verfälschen, wurde eine Probe des verwendeten Kieselgels ohne das Beisein eines α -Aminosäureethylesters exakt den in Kap. 6.2.4 angegebenen

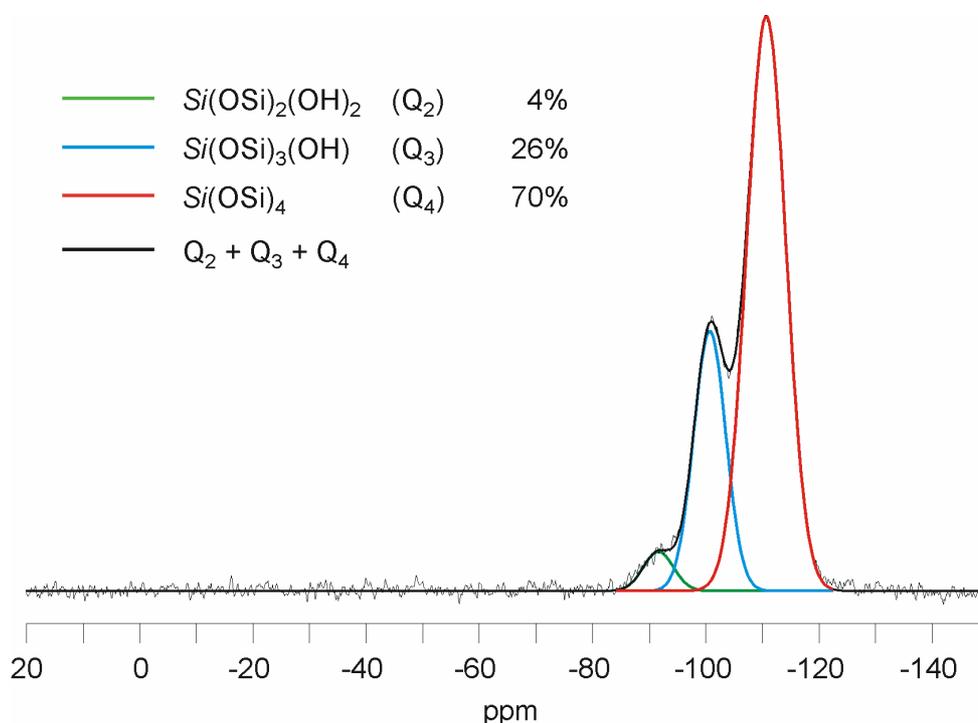


Abb. 6.3: Quantitatives Festkörper-²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum von Kieselgel, das den zur Hydrolyse der α -Aminosäureethylester benötigten Bedingungen ausgesetzt wurde.

Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Von dem isolierten Produkt wurde dann ebenfalls ein quantitatives Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum aufgezeichnet, das in Abb. 6.3 gezeigt ist.

Wie der Vergleich der Intensitäten der einzelnen NMR-Signale in Abb. 6.1 und Abb. 6.3 deutlich zeigt, ist keine signifikante Veränderung der Verteilung der einzelnen Typen von Si-Atomen zu beobachten. Dies macht eine Untersuchung der Produkte, die in Gegenwart der α -Aminosäureethylester gewonnen wurden, möglich und aufschlussreich.

Das Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des im Beisein von *rac*-**34** gewonnenen Produkts ist in Abb. 6.4 dargestellt.

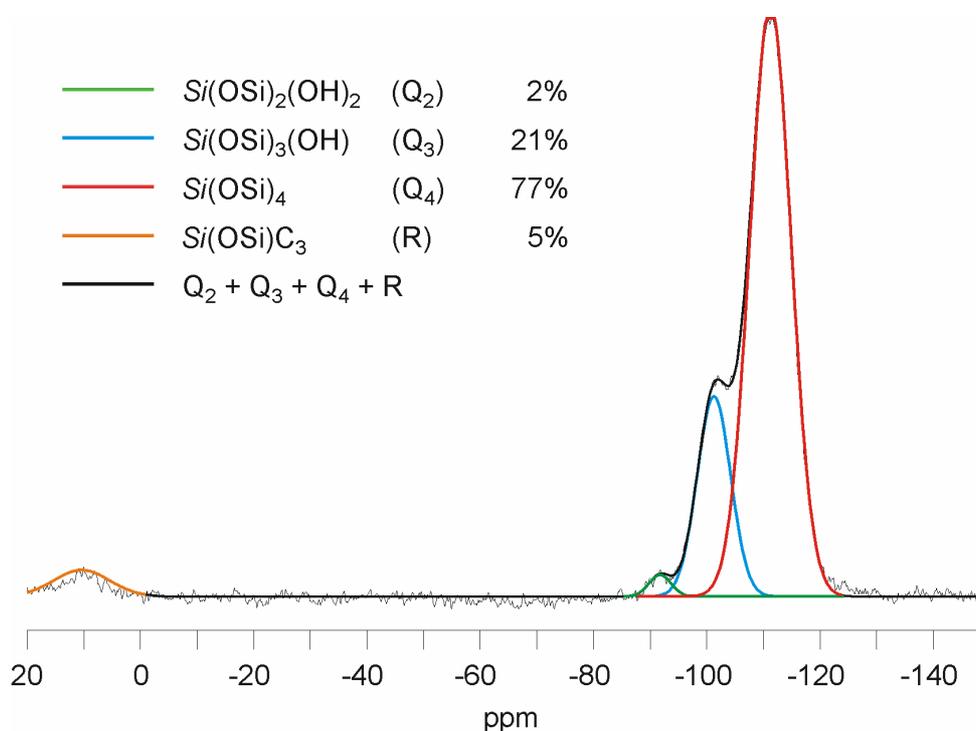


Abb. 6.4: Quantitatives Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des in Gegenwart von *rac*-**34** dargestellten Produkts. Aus Gründen der unmittelbaren Vergleichbarkeit mit dem entsprechenden Spektrum von unmodifiziertem Kieselgel (Abb. 6.1) ist die Gesamtintensität der Q_2 -, Q_3 - und Q_4 -Signale auf 100% normiert.

Wie deutlich zu erkennen ist, nimmt die Intensität der Q_2 - und Q_3 -Signale ab, die des Q_4 -Signals hingegen zu. Dies macht Sinn, denn durch die Kondensation der SiOH-Funktion der Aminosäure *rac*-**31** mit den freien OH-Gruppen von Q_2 - und Q_3 -Gruppen an der Kieselgeloberfläche werden Q_4 -Gruppen generiert (Abb. 6.5).

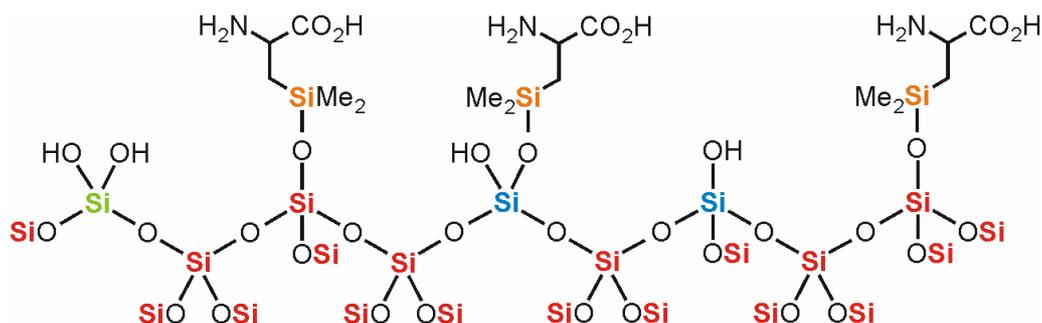


Abb. 6.5: Schematische Darstellung der Oberfläche des mithilfe von *rac*-**34** unter sauren Bedingungen (\rightarrow *rac*-**31**) modifizierten Kieselgels. Die Si-Atome der Aminosäure-Reste sind orange dargestellt; für die weitere Farbgebung s. Abb. 6.2.

Das tieffeldverschobene NMR-Signal des in Abb. 6.4 gezeigten Spektrums ist auf die Si-Atome der immobilisierten α -Aminosäure-Reste zurückzuführen und dort positioniert, wo auch *rac*-**31** in Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen ein Signal aufweist. Die Festkörper- ^{13}C -VACP/MAS-NMR-Spektren von *rac*-**31** und dem Kieselgelprodukt weisen ebenfalls vergleichbare Signale auf. Zusammenfassend lässt sich aus den NMR-Studien schließen, dass die siliciumhaltige α -Aminosäure *rac*-**31** (generiert durch saure Hydrolyse aus *rac*-**34**) tatsächlich an der Kieselgeloberfläche immobilisiert werden konnte.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man das im Beisein von *rac*-**35** (\rightarrow *rac*-**32**) gewonnene Kieselgelprodukt mit derselben NMR-spektroskopischen Methode untersucht (Abb. 6.6). Auch in diesem Falle nimmt die Anzahl der Q_2 - und Q_3 -Einheiten ab, die der Q_4 -Einheiten zu. Wiederum ist das tieffeldverschobene NMR-Signal auf die Si-Atome der immobilisierten α -Aminosäure zurückzuführen und weist dieselbe Verschiebung auf wie das Signal von *rac*-**32** selbst, dessen Festkörper- ^{13}C -VACP/MAS-NMR-Spektrum mit dem des Kieselgelprodukts nahezu übereinstimmt.

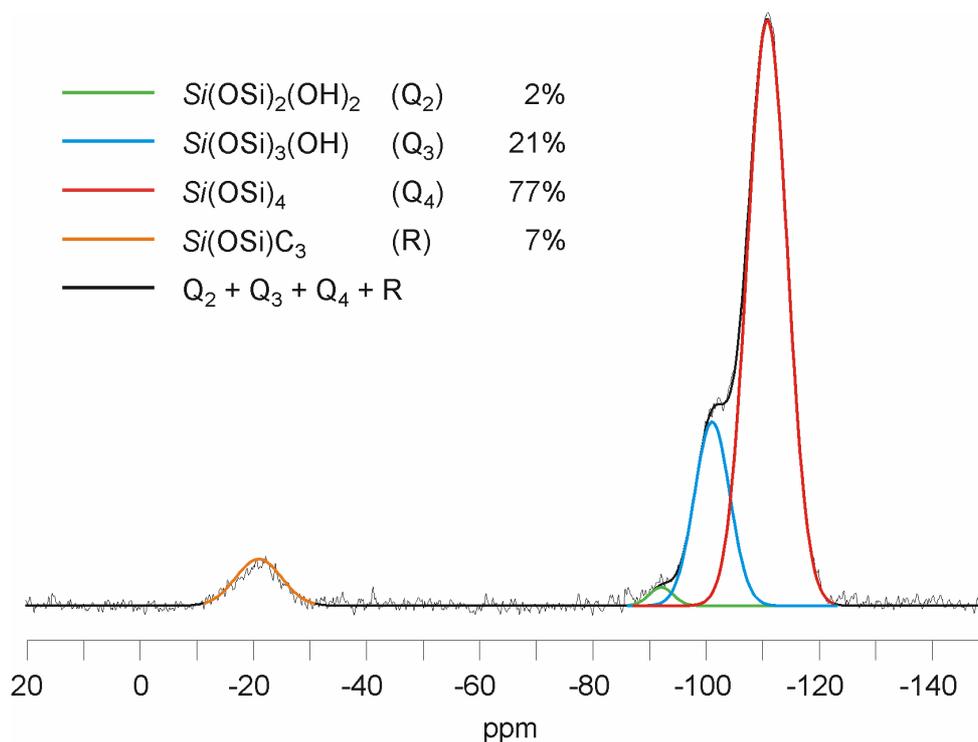


Abb. 6.6: Quantitatives Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des in Gegenwart von *rac*-**35** dargestellten Produkts. Aus Gründen der unmittelbaren Vergleichbarkeit mit dem entsprechenden Spektrum von unmodifiziertem Kieselgel (Abb. 6.1) ist die Gesamtintensität der Q_2 -, Q_3 - und Q_4 -Signale auf 100% normiert.

Aus den gleichen Gründen, die schon weiter oben angeführt wurden, ist hier ebenfalls eine Immobilisierung des aus *rac*-**35** erhaltenen Hydrolyseprodukts (\rightarrow *rac*-**32**) auf der Kieselgeloberfläche anzunehmen, wobei eine Immobilisierung über eine oder zwei Si-O-Bindungen diskutiert werden kann (Abb. 6.7).

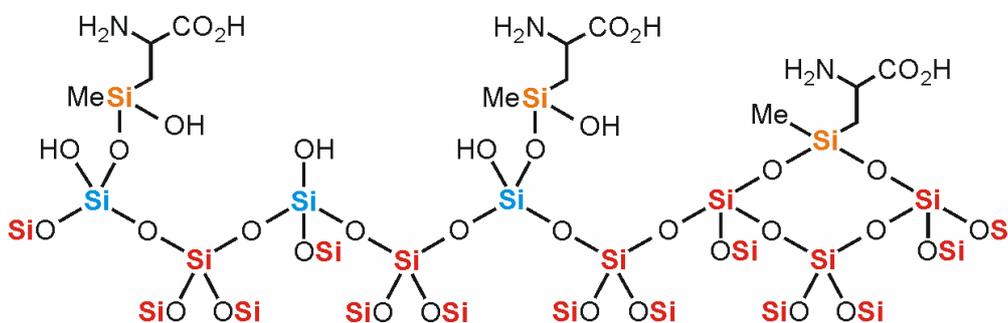


Abb. 6.7: Schematische Darstellung der Oberfläche des mithilfe von *rac*-**35** unter sauren Bedingungen (\rightarrow *rac*-**32**) modifizierten Kieselgels; für die Farbgebung s. Abb. 6.2 und Abb. 6.5.

6.4 Elektronenmikroskopische Messungen⁴

Abb. 6.8 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe des für die in Kap. 6.2.4 beschriebenen Umsetzungen verwendeten Kieselgels sowie des im Beisein von *rac*-**35** unter sauren Bedingungen (\rightarrow *rac*-**32**) gewonnenen Produkts. Deutlich ist eine Abnahme der Größen der einzelnen Kieselgelpartikel erkennbar. Dies geht mit einer Erhöhung der Oberfläche einher, was wiederum zu einem Intensitätsanstieg der (Q₁-,) Q₂- und Q₃-Signale im Festkörper-²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum führen sollte. Genau das wird aber nicht beobachtet, die Intensitäten nehmen vielmehr ab (s. Abb 6.6). Dies ist ein weiteres Indiz für die Immobilisierung der α -Aminosäure auf der neu entstandenen Kieselgeloberfläche.

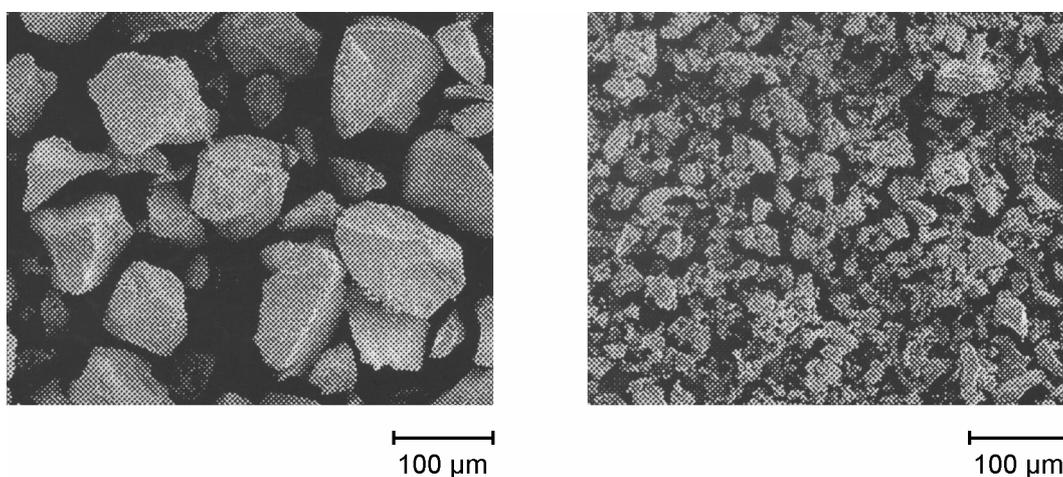


Abb 6.8: Elektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandeltem Kieselgel (links) und des in Gegenwart von *rac*-**35** unter sauren Bedingungen (\rightarrow *rac*-**32**) erhaltenen Produkts (rechts).

⁴ Die hier vorgestellten Messungen wurden am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg, durchgeführt.

7. ERGEBNISSE DER KRISTALLSTRUKTURANALYSEN⁵

Von den Verbindungen **19**, **21**·CH₂Cl₂, **22**, **23**, **24**, **46**, **47** und **49** konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Ergebnisse der röntgenographischen Vermessungen dieser Kristalle sind in diesem Kapitel zusammengefasst. Bei allen gefundenen Strukturen zeigen die jeweiligen Bindungsabstände und –winkel keine Besonderheiten und bedürfen in keinem Fall einer ausführlichen Diskussion. Es werden daher lediglich ausgewählte Abstände und Winkel ohne erklärenden Kommentar in den entsprechenden Abbildungsunterschriften angegeben. Weitere Daten zu den Kristallstrukturanalysen finden sich im Anhang.

7.1 Kristallstrukturanalyse von *N*-Methylazacyclonol (**19**)

Aus einer Lösung von (1-Methylpiperidin-4-yl)diphenylmethanol (**19**) in Dichlormethan konnten bei –20 °C innerhalb eines Tages für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **19** im Kristall ist in Abb. 7.1 gezeigt.

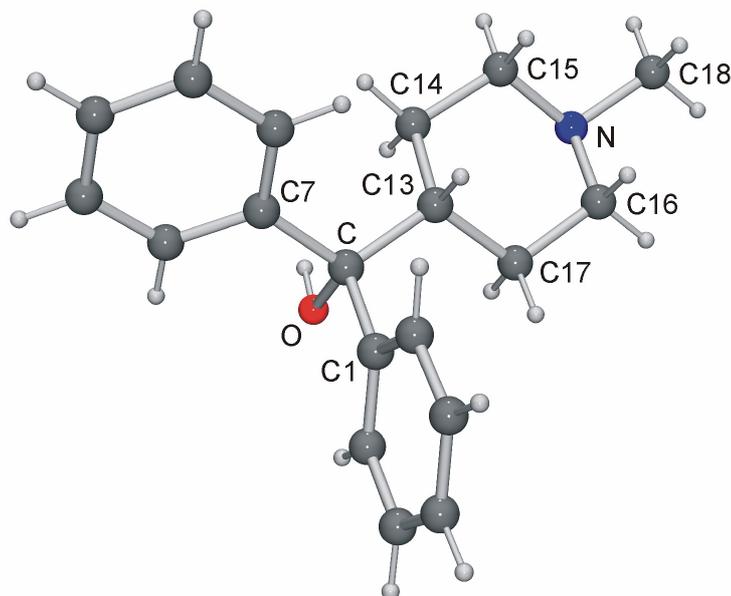


Abb 7.1: Molekülstruktur von **19** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: C–C1 1.536(3), C–C7 1.536(2), C–C13 1.552(3), C–O

⁵ Die Kristallstrukturanalysen wurden von den Herren Dr. C. Burschka (**22**, **23**, **24** und **47**), Dr. R. Willeke (**49**) und Dipl.-Chem. M. Penka (**18**, **21**·CH₂Cl₂ und **46**) durchgeführt.

1.430(2), C13–C14 1.530(3), C14–C15 1.523(3), N–C15 1.466(3), N–C16 1.468(3), C16–C17 1.513(3), C13–C17 1.533(3), N–C18 1.472(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–C–C7 108.43(14), C1–C–C13 109.27(15), C1–C–O 106.15(16), C7–C–C13 113.21(16), C7–C–O 109.61(14), C13–C–O 109.92(15), C–C13–C14 113.66(16), C13–C14–C15 110.80(16), C14–C15–N 111.72(17), C15–N–C16 109.63(16), N–C16–C17 112.03(17), C16–C17–C13 110.79(18), C–C13–C17 112.13(17), C15–N–C18 109.03(17), C16–N–C18 109.01(17).

Der Piperidin-Ring liegt in einer Sesselkonformation vor, der den Hydroxydiphenylmethyl- bzw. den Methyl-Rest in äquatorialer Position trägt. Die Moleküle im Kristall von **19** sind über intermolekulare O–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft und bilden zentrosymmetrische Dimere (Abb. 7.2).

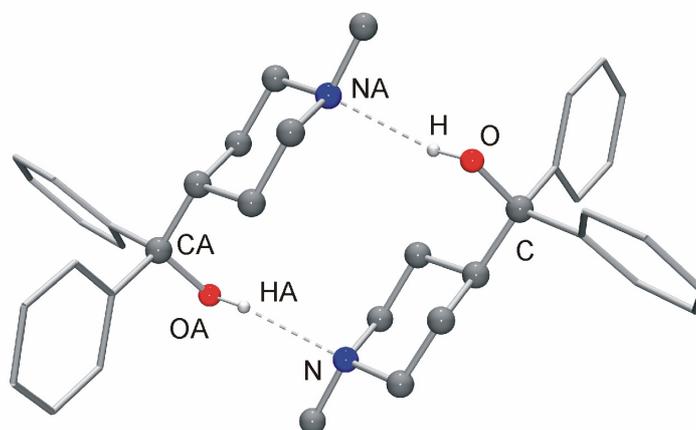


Abb. 7.2: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **19**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle an Wasserstoffbrückenbindungen unbeteiligten H-Atome nicht dargestellt und die Phenyl-Ringe nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å]: O–H 0.87(3), H···NA 2.15(3), O···NA 2.883(2). Bindungswinkel [°]: O–H···NA 141(2).

7.2 Kristallstrukturanalyse von *N*-Methyl-sila-azacyclonol-Dichlormethan (**21**·CH₂Cl₂)

Aus einer Lösung von (1-Methylpiperidin-4-yl)diphenylsilanol (**21**) in Dichlormethan konnten bei –20 °C innerhalb von einem Tag für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Solvats **21**·CH₂Cl₂ erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die Kristalle enthalten 2 Moleküle von **21** (Moleküle I und II) in der asymmetrischen Einheit, deren Strukturen in Abb. 7.3

wiedergegeben sind. Außerdem befinden sich 2 Dichlormethan-Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

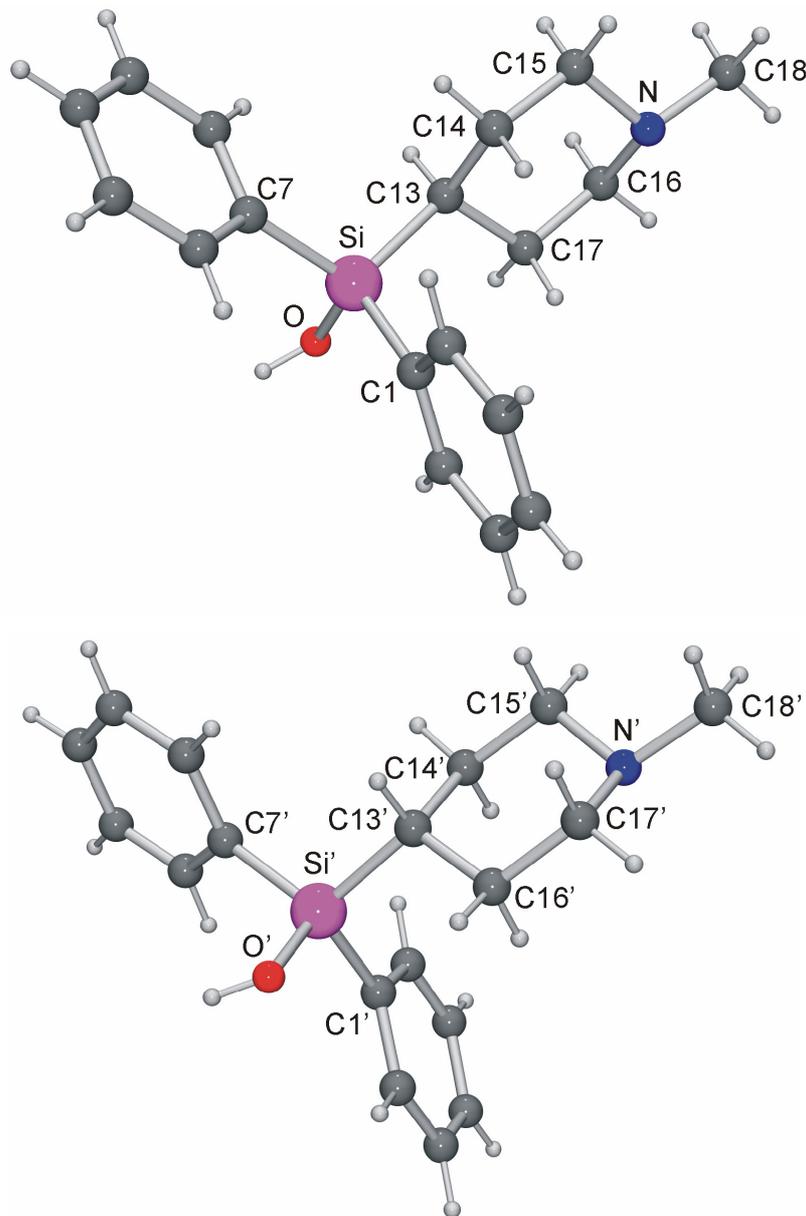


Abb. 7.3: Struktur von Molekül I (oben) und Molekül II (unten) im Kristall von **21**·CH₂Cl₂ mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Molekül I: ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si–C1 1.866(4), Si–C7 1.884(3), Si–C13 1.866(4), Si–O 1.636(3), C13–C14 1.557(5), C14–C15 1.511(4), N–C15 1.4747, N–C16 1.472(4), C16–C17 1.507(5), C13–C17 1.550(4), N–C18 1.463(5); ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Si–C7 109.73(16), C1–Si–C13 109.54(18), C1–Si–O 109.68(15), C7–Si–C13 109.53(16), C7–Si–O 111.72(16), C13–Si–O 106.58(14), Si–C13–C14 113.6(2), C13–C14–C15 112.2(2), C14–C15–N 110.78(15), C15–N–C16 109.58(17), N–C16–C17 111.1(2), C16–C17–C13 113.0(3), Si–C13–C17 111.0(2), C17–C13–C14 108.5(3), C15–N–C18 111.53(18), C16–N–C18 110.6(2). — Molekül II: ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si'–C1' 1.883(4), Si'–C7' 1.871(4), Si'–C13' 1.876(3), Si'–O' 1.631(3), C13'–C14' 1.538(5), C14'–C15'

1.522(4), N²-C15² 1.4665, N²-C16² 1.473(5), C16²-C17² 1.523(5), C13²-C17² 1.529(5), N-C18² 1.478(4); ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1²-Si²-C7² 109.85(16), C1²-Si²-C13² 109.77 (17), C1²-Si²-O² 109.08(15), C7²-Si²-C13² 110.69(15), C7²-Si²-O² 110.83(16), C13²-Si²-O² 106.55(15), Si²-C13²-C14² 113.2(2), C13²-C14²-C15² 112.0(3), C14²-C15²-N² 110.94(18), C15²-N²-C16² 110.3(2), N²-C16²-C17² 110.3(3), C16²-C17²-C13² 113.2(3), Si²-C13²-C17² 111.4(2), C17²-C13²-C14² 109.1(3), C15²-N²-C18² 110.8(2), C16²-N²-C18² 110.2(3).

Für Molekül I und II wird jeweils eine Sesselkonformation des Piperidin-Rings beobachtet, an dem sowohl der Hydroxydiphenylsilyl- als auch der Methyl-Rest äquatorial positioniert ist. Die Moleküle eines jeden Typs sind über intermolekulare O-H···N-Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft und bilden unendliche Ketten entlang des Basisvektors [0 1 0] (Abb. 7.4).

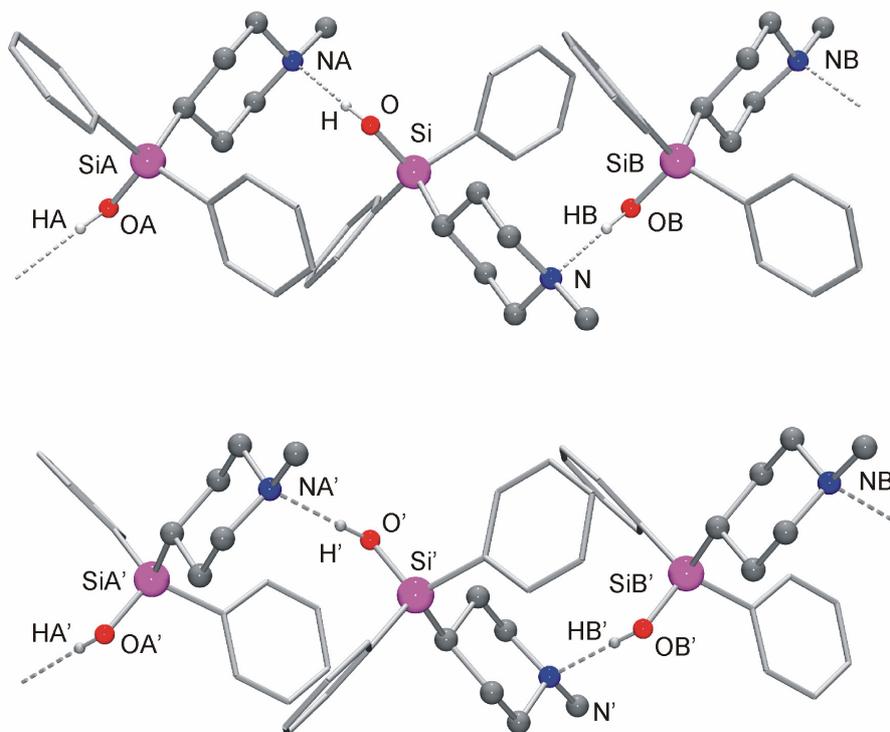


Abb. 7.4: Wasserstoffbrückenbindungssystem der Moleküle des Typs I (oben) und des Typs II (unten) im Kristall von **21**·CH₂Cl₂. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle an Wasserstoffbrückenbindungen unbeteiligten H-Atome nicht dargestellt und die Phenyl-Reste nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å]: O-H 0.844, H···NA 1.895, O···NA 2.738, O²-H² 0.807, H²···NA² 1.922, O²···NA² 2.729. Bindungswinkel [°]: O-H···NA 177.72, O²-H²···NA² 178.50.

7.3 Kristallstrukturanalyse von Majantol (**22**)

Aus einer Lösung von Majantol (**22**) in Dichlormethan konnten bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von mehreren Tagen für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. Die Molekülstruktur von **22** im Kristall ist in Abb. 7.5 gezeigt.

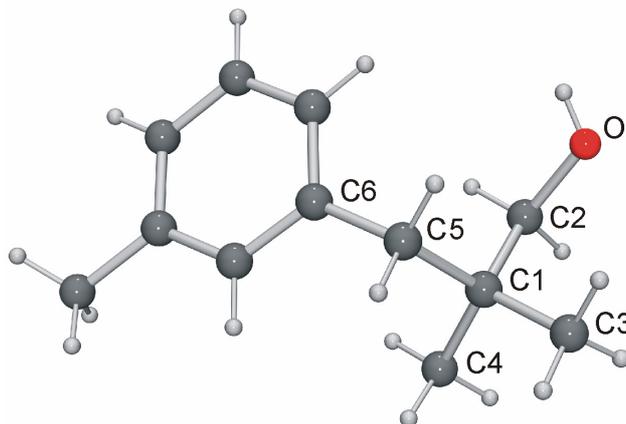


Abb. 7.5: Molekülstruktur von **22** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA]: C1–C2 1.5225(17), C1–C3 1.5272(17), C1–C4 1.5266(17), C1–C5 1.5475(17), C2–O 1.4264(16). Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$]: C2–C1–C3 109.88(10), C2–C1–C4 107.18(10), C2–C1–C5 111.46(10), C3–C1–C4 108.91(10), C3–C1–C5 108.47(10), C4–C1–C5 110.91(10), C1–C5–C6 115.80(10), C1–C2–O 113.39(11).

Die Raumgruppe Cc ginge ebenfalls mit den gefundenen Auslöschungsregeln konform. Mit der Raumgruppe $C2/c$ konnte durch direkte Methoden und „least-squares“-Verfeinerung leicht ein Strukturmodell von **22** erhalten werden, bei dem das sauerstoffgebundene Wasserstoffatom zwischen zwei Positionen fehlgeordnet war. Beide Positionen ergaben vernünftige Abstände für mögliche Wasserstoffbrückenbindungen entlang des Basisvektors $[0\ 0\ 1]$ (Abb. 7.6). Dieser besondere Typus der Fehlordnung der OH -Wasserstoffatome konnte in der Raumgruppe Cc nicht komplett verfeinert werden.

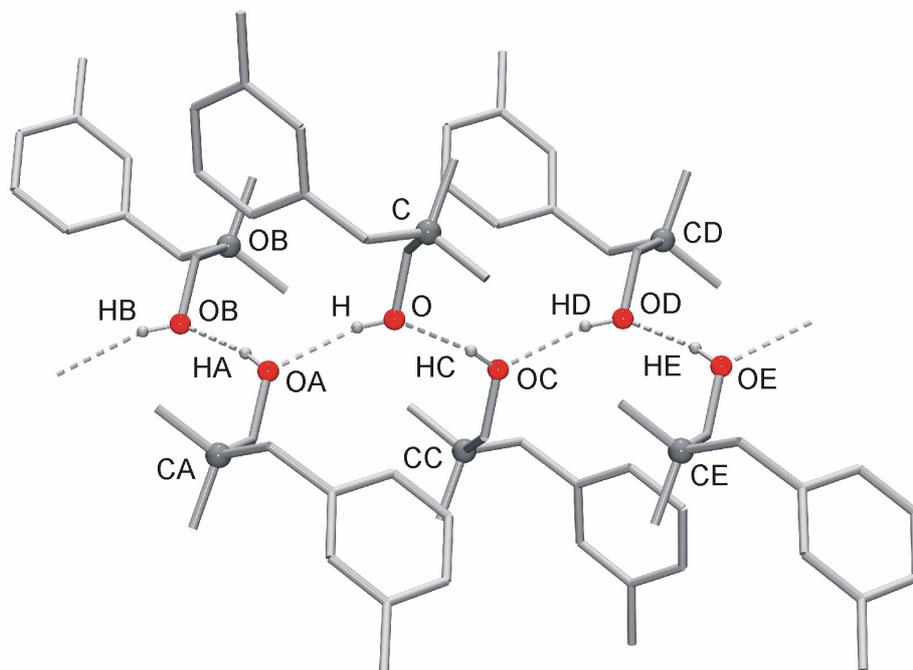


Abb 7.6: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **22**. Aufgrund der Fehlordnung der *OH*-Wasserstoffatome ergeben sich zwei derartige Systeme, die sich nur in der Position eben dieser Wasserstoffatome unterscheiden. Eines dieser Systeme ist hier abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die am H-Brückensystem beteiligten Atome und die zentralen C-Atome dargestellt. Die verbleibenden Kohlenstoffgerüste sind nur als Stabdarstellungen gezeigt. Erstes H-Brückensystem: Bindungslängen [Å]: O–H 0.81(4), H···OA 1.91(4), O···OA 2.71(4). Bindungswinkel [°]: O–H···OA 169(4). — zweites H-Brückensystem: Bindungslängen [Å]: O–H 0.78(4), H···OA 1.97(4), O···OA 2.73(4). Bindungswinkel [°]: O–H···OA 161(4).

7.4 Kristallstrukturanalyse von Sila-majantol (**23**)

Aus einer Lösung von Sila-majantol (**23**) in Dichlormethan konnten bei -20 °C innerhalb von einem Tag für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristalle enthalten 2 Moleküle (Moleküle I und II) in der asymmetrischen Einheit, deren Strukturen in Abb. 7.7 wiedergegeben sind.

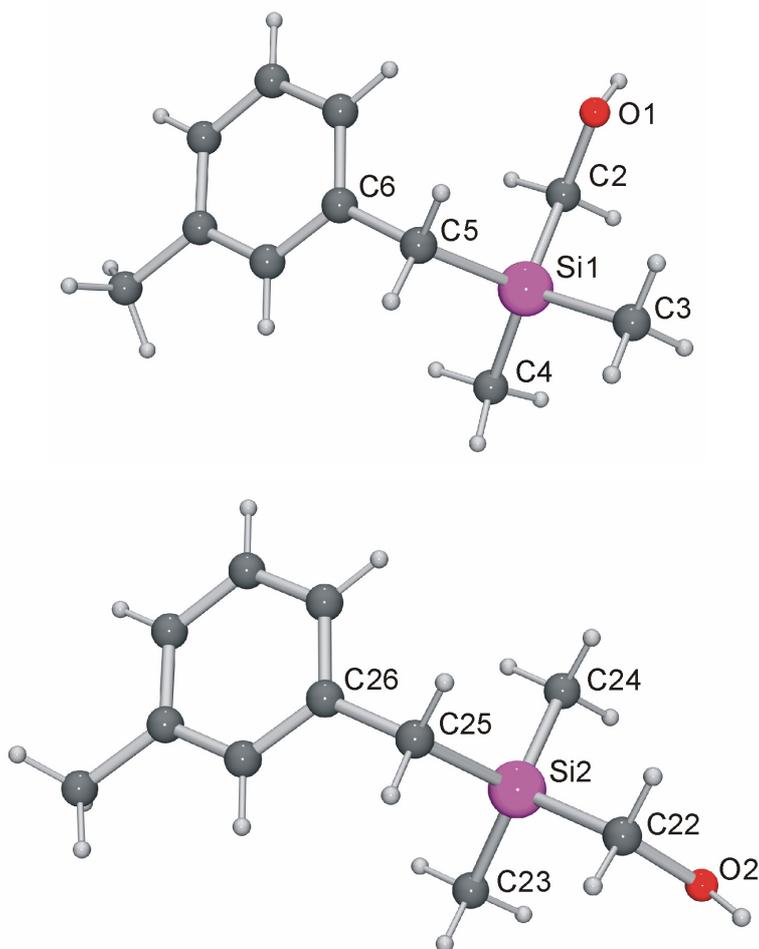


Abb 7.7: Struktur von Molekül I (oben) und II (unten) im Kristall von **23** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Molekül I: ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si1–C2 1.8823(17), Si1–C3 1.865(2), Si1–C4 1.8614(19), Si1–C5 1.8792(19), C2–O1 1.4304(19); ausgewählte Bindungswinkel [°]: C2–Si1–C3 109.09(9), C2–Si1–C4 106.99(8), C2–Si1–C5 109.53(8), C3–Si1–C4 111.25(11), C3–Si1–C5 109.06(10), C4–Si1–C5 110.87(8), Si1–C5–C6 114.36(11), Si1–C2–O1 111.06(10). — Molekül II: ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si2–C22 1.8738(18), Si2–C23 1.854(2), Si2–C24 1.8567(19), Si2–C25 1.8842(18), C22–O2 1.428(2); ausgewählte Bindungswinkel [°]: C22–Si2–C23 110.00(10), C22–Si2–C24 110.87(10), C22–Si2–C25 103.68(7), C23–Si2–C24 110.60(9), C23–Si2–C25 111.55(8), C24–Si2–C25 109.95(9), Si2–C25–C26 114.28(10), Si2–C22–O2 113.41(11).

Die Moleküle im Kristall von **23** sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft und bilden unendliche Ketten entlang des Basisvektors $[0\ 1\ 0]$ (Abb. 7.8).

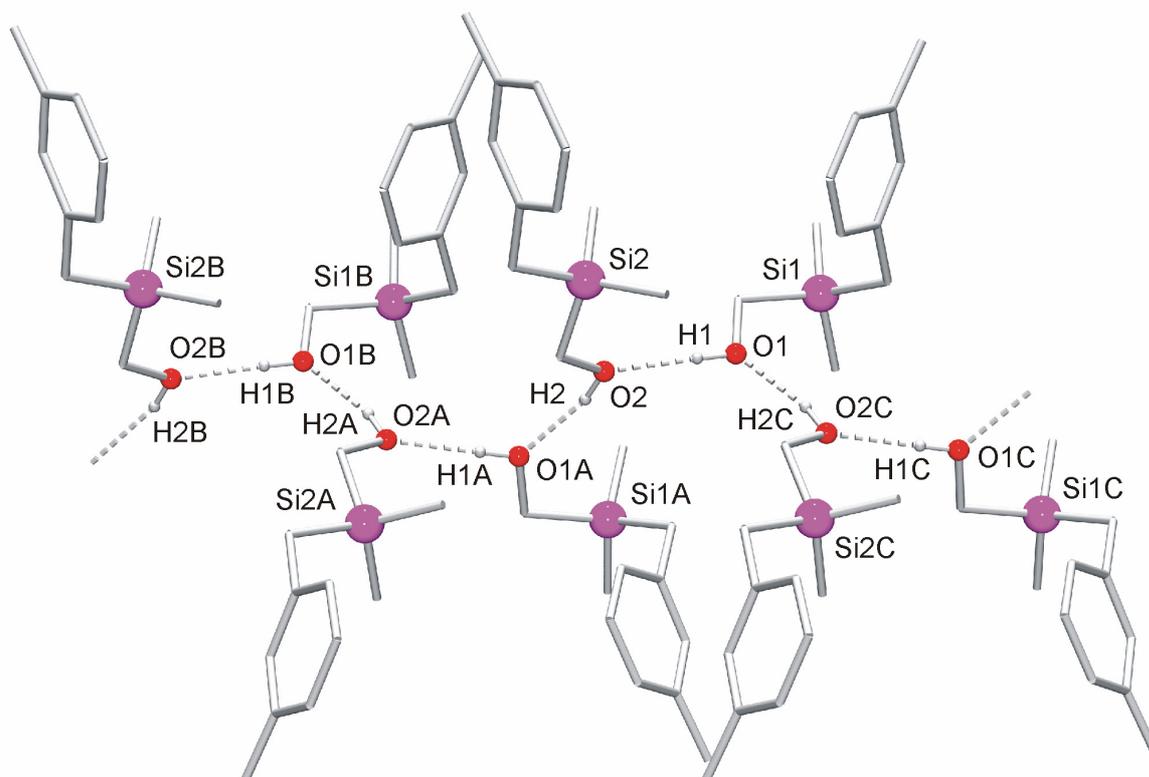


Abb 7.8: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **23**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die am H-Brückensystem beteiligten Atome und die Si-Atome dargestellt. Die verbleibenden Kohlenstoffgerüste sind nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å]: O1–H1 0.81(3), H1···O2 1.92(3), O1···O2 2.7345(18), O2–H2 0.84(3), H2···O1A 1.91(3), O2···O1A 2.7223(18). Bindungswinkel [°]: O1–H1···O2 176.5(18), O2–H2···O1A 160(3).

7.5 Kristallstrukturanalyse von Germa-majantol (**24**)

Aus einer Lösung von Germa-majantol (**24**) in Dichlormethan konnten bei -20 °C innerhalb von einem Tag für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ und ihre Struktur ist isotyp zu jener, die für **23** gefunden wurde. Die Kristalle enthalten somit ebenfalls 2 Moleküle (Moleküle I und II) in der asymmetrischen Einheit, deren Strukturen in Abb. 7.9 gezeigt sind.

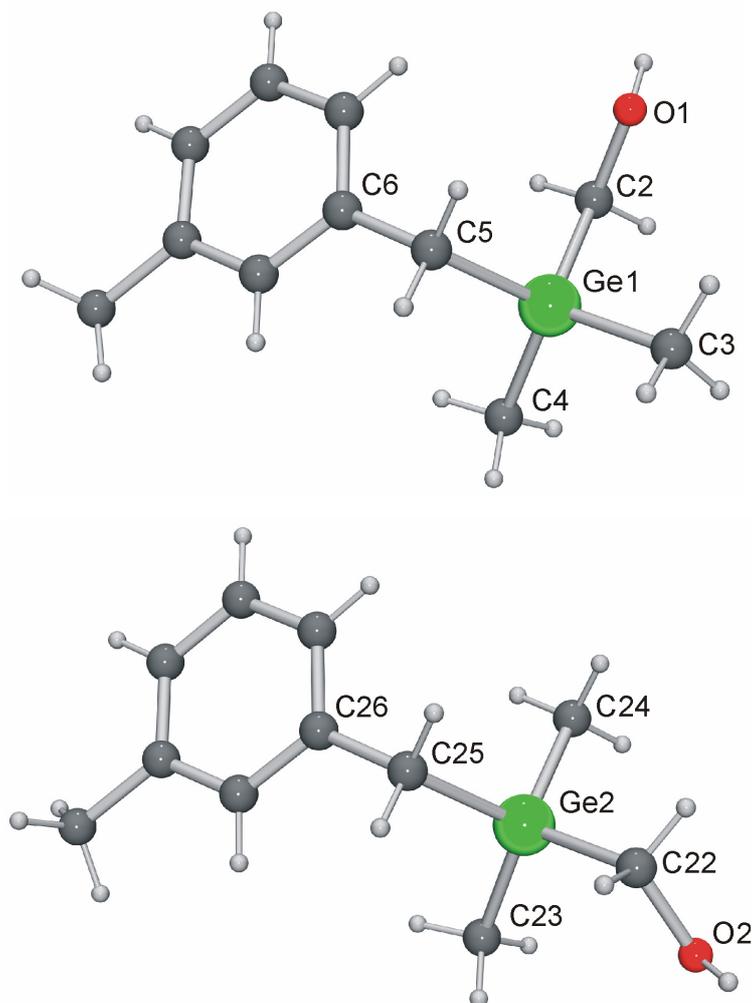


Abb 7.9: Struktur von Molekül I (oben) und II (unten) im Kristall von **24** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Molekül I: ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Ge1–C2 1.951(3), Ge1–C3 1.944(4), Ge1–C4 1.940(4), Ge1–C5 1.956(4), C2–O1 1.424(4); ausgewählte Bindungswinkel [°]: C2–Ge1–C3 109.57(18), C2–Ge1–C4 107.16(16), C2–Ge1–C5 108.86(16), C3–Ge1–C4 111.1(2), C3–Ge1–C5 108.99(18), C4–Ge1–C5 111.08(18), Ge1–C5–C6 113.7(2), Ge1–C2–O1 111.0(2). — Molekül II: ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Ge2–C22 1.956(4), Ge2–C23 1.933(4), Ge2–C24 1.939(4), Ge2–C25 1.961(4), C22–O2 1.396(6); ausgewählte Bindungswinkel [°]: C22–Ge2–C23 110.4(2), C22–Ge2–C24 110.5(2), C22–Ge2–C25 103.95(18), C23–Ge2–C24 111.14(18), C23–Ge2–C25 111.80(18), C24–Ge2–C25 108.83(18), Ge2–C25–C26 114.3(2), Ge2–C22–O2 114.5(2).

Wie im Falle von **23** sind die Moleküle von **24** im Kristall über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft und bilden unendliche Ketten entlang des Basisvektors $[0\ 1\ 0]$ (Abb. 7.10).

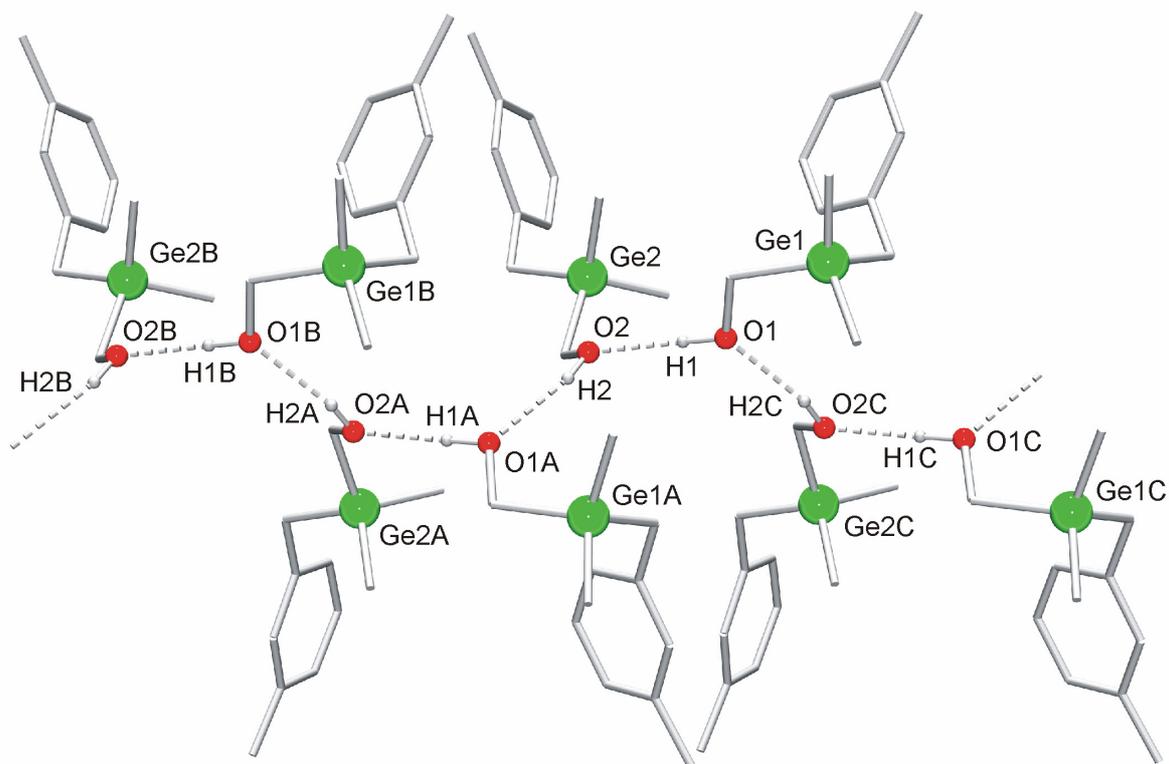


Abb 7.10: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **24**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die am H-Brückensystem beteiligten Atome und die Ge-Atome dargestellt. Die verbleibenden Kohlenstoffgerüste sind nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å]: O1–H1 0.90(5), H1···O2 1.88(5), O1···O2 2.766(3), O2–H2 0.77(5), H2···O1A 2.02(5), O1A···O2 2.755(4). Bindungswinkel [°]: O1–H1···O2 170(5), O2–H2···O1A 159(5).

Wie die Abbildungen 7.7 und 7.9 erkennen lassen, sind die Si/Ge-analogen Konformere **23-I** und **24-I** bzw. **23-II** und **24-II** nahezu isostrukturell, wobei die Strukturen der Konformere **23-I** und **24-I** zusätzlich eine frappierende Ähnlichkeit mit der des Konformers aufweisen, das im Kristall von **22** gefunden wird (s. hierzu auch Abb. 4.3).

7.6 Kristallstrukturanalyse von 4-(Fluordiphenylsilyl)piperidiniumchlorid (**46**)

Verbindung **46** kristallisierte bei -20 °C innerhalb eines Tages aus einer methanolischen Lösung.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2$. Die Struktur des Kations im Kristall von **46** ist in Abb. 7.11 gezeigt.

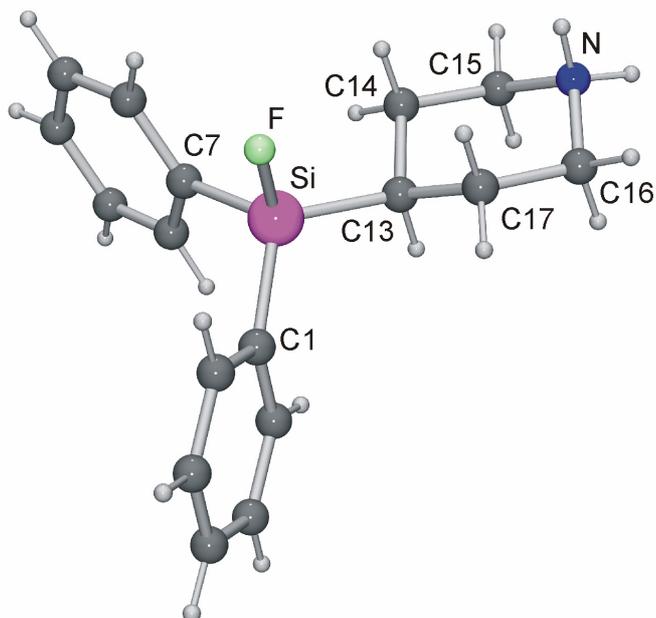


Abb 7.11: Struktur des Kations im Kristall von **46** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si–C1 1.862(2), Si–C7 1.860(2), Si–C13 1.872(2), Si–F 1.6084(13), C13–C14 1.540(3), C14–C15 1.518(3), N–C15 1.496(3), N–C16 1.490(3), C16–C17 1.519(3), C13–C17 1.543(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Si–C7 111.51(9), C1–Si–C13 110.74(9), C1–Si–F 106.29(8), C7–Si–C13 113.43(9), C7–Si–F 106.78(8), C13–Si–F 107.68(8), Si–C13–C14 112.55(13), C13–C14–C15 112.23(17), C14–C15–N 110.69(18), C15–N–C16 112.06(15), N–C16–C17 110.96(17), C16–C17–C13 111.19(17), C17–C13–C14 109.29(16), Si–C13–C17 111.93(14).

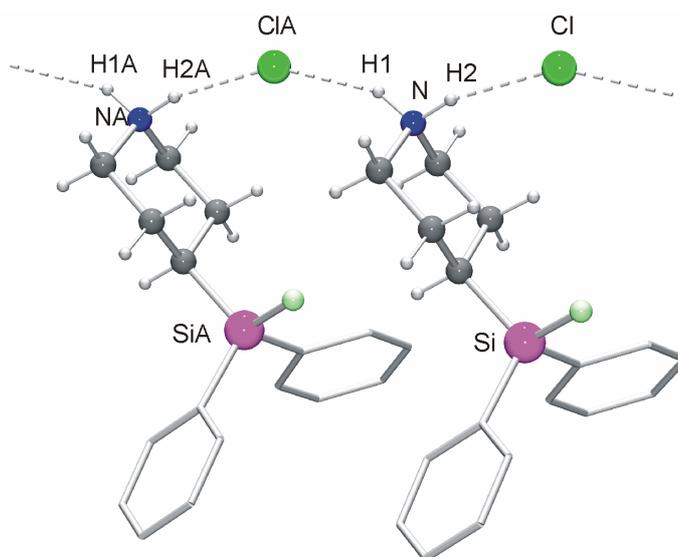


Abb. 7.12: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **46**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phenyl-Ringe nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å]: N–H1 0.94(3), H1···CIA 2.26(3), N···CIA 3.121(2), N–H2 0.91(3), H2···Cl 2.26(3), N···Cl 3.147(2). Bindungswinkel [°]: N–H1···CIA 153(3), N–H2···Cl 166(3).

Der Piperidin-Ring liegt in einer Sesselkonformation vor, wobei der Fluordiphenylsilyl-Rest eine äquatoriale Position einnimmt. Die Kationen und Anionen im Kristall von **46** sind über $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft und bilden unendliche Ketten entlang des Basisvektors $[0\ 1\ 0]$ (Abb. 7.12).

7.7 Kristallstrukturanalyse von Methoxydiphenyl(piperidin-4-yl)silan (**47**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Methoxydiphenyl(piperidin-4-yl)silan (**47**) konnten durch bloßes Stehenlassen der zunächst bei der Synthese anfallenden viskosen Flüssigkeit bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Probe verfestigte sich hierbei innerhalb von 2 Tagen.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **47** im Kristall ist in Abb. 7.13 gezeigt.

Auch Verbindung **47** macht hinsichtlich der Konformation des Piperidin-Rings keine Ausnahme; wieder wird eine Sesselkonformation beobachtet, mit dem Methoxydiphenylsilyl-Rest in äquatorialer Position.

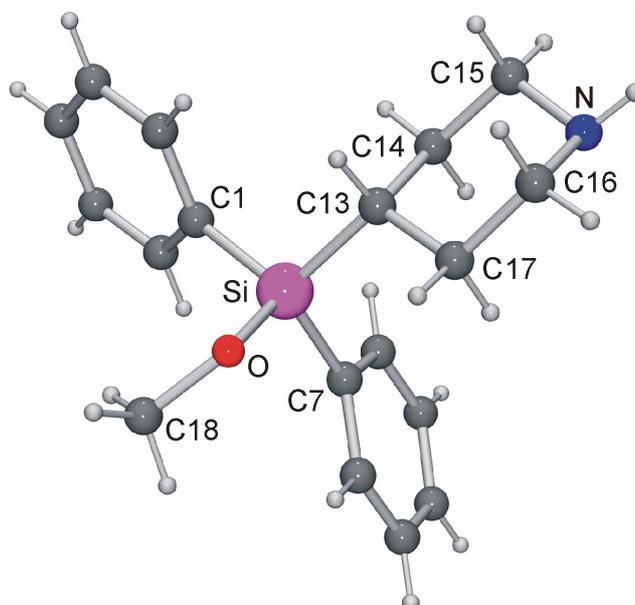


Abb 7.13: Molekülstruktur von **47** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA]: Si–C1 1.8737(14), Si–C7 1.8709(14), Si–C13 1.8726(12), Si–O 1.6478(10), Si–C13 1.8726(12), C13–C14 1.5375(16), C14–C15 1.5246(17), N–C15 1.4613(19), N–C16 1.4632(17), C16–C17 1.5275(17), C13–C17 1.5358(19), C18–O 1.4256(16).

Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Si–C7 109.47(6), C1–Si–C13 110.31(6), C1–Si–O 110.95(5), C7–Si–C13 112.55(6), C7–Si–O 109.25(6), C13–Si–O 104.22(5), Si–C13–C14 112.26(8), C13–C14–C15 110.96(10), C14–C15–N 109.53(11), C15–N–C16 111.05(11), N–C16–C17 109.49(11), C16–C17–C13 110.79(11), C17–C13–C14 109.87(11), Si–C13–C17 113.43(8), Si–O–C18 123.46(8).

7.8 Kristallstrukturanalyse von [1-(Ethoxycarbonyl)piperidin-4-yl]diphenylsilanol (**49**)

Durch Verdampfungskristallisation aus einem Diethylether/Wasser-Gemisch konnten bei Raumtemperatur für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [1-(Ethoxycarbonyl)piperidin-4-yl]diphenylsilanol (**49**) erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **49** im Kristall ist in Abb. 7.14 gezeigt.

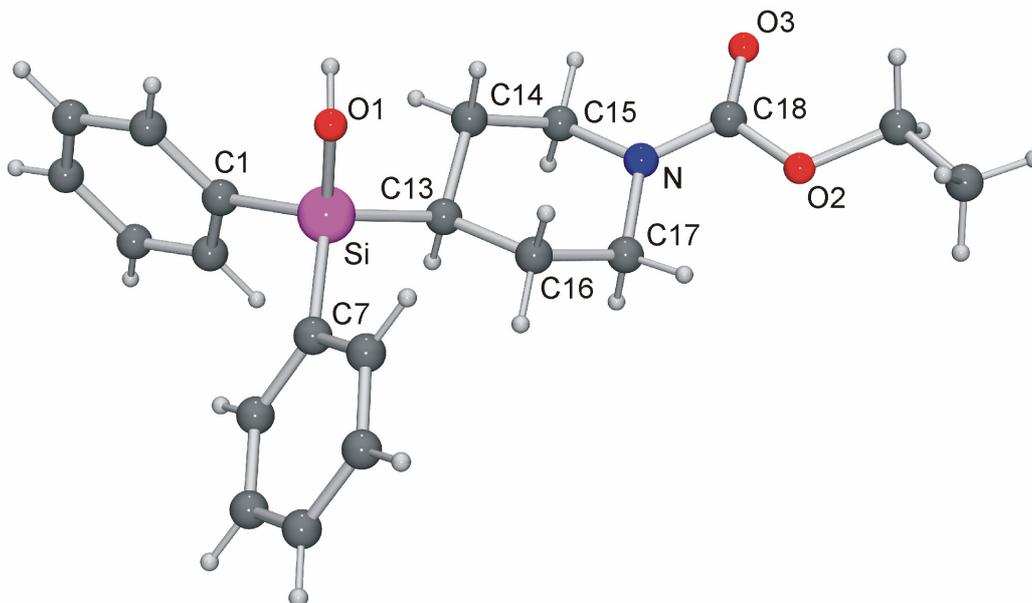


Abb 7.14: Molekülstruktur von **49** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Si–C1 1.873(2), Si–C7 1.867(2), Si–C13 1.883(2), Si–O1 1.6342(18), C13–C14 1.531(3), C14–C15 1.515(3), N–C15 1.460(3), N–C17 1.454(3), C16–C17 1.517(3), C13–C16 1.536(3), N–C18 1.344(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Si–C7 110.55(10), C1–Si–C13 109.38(10), C1–Si–O1 111.46(10), C7–Si–C13 109.66(9), C7–Si–O1 105.46(10), C13–Si–O1 110.26(10), Si–C13–C14 113.33(14), C13–C14–C15 112.44(18), C14–C15–N 110.52(18), C15–N–C17 114.70(18), N–C17–C16 110.96(19), C17–C16–C13 112.38(19), C16–C13–C14 108.61(17), Si–C13–C16 112.10(15), C15–N–C18 120.1(2), C17–N–C18 123.8(2), N–C18–O2 111.7(2), N–C18–O3 125.1(2), O2–C18–O3 123.2(2).

Wiederum liegt der Piperidin-Ring in der einer Sesselkonformation vor, und der Hydroxydiphenylsilyl-Rest ist äquatorial gebunden. Die Carbamat-Gruppierung C15C17N–C18(O3)O2 ist — vermutlich aufgrund der Delokalisierung des freien Elektronenpaars am Stickstoff — nahezu planar. Die Moleküle im Kristall von **49** sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft und bilden zentrosymmetrische Dimere (Abb. 7.15).

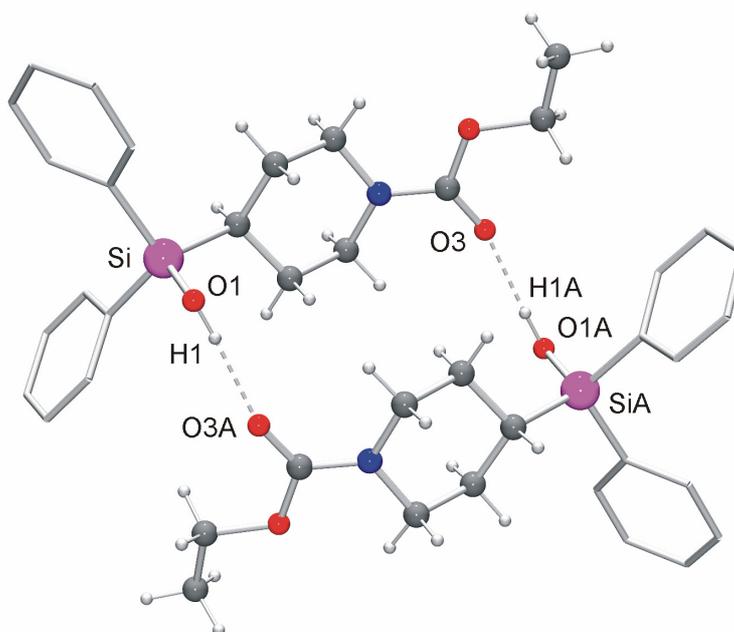
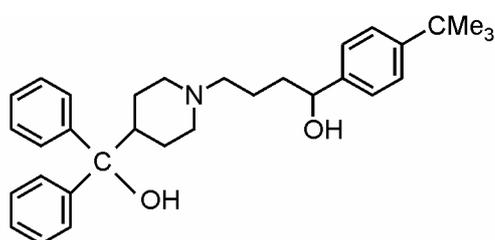
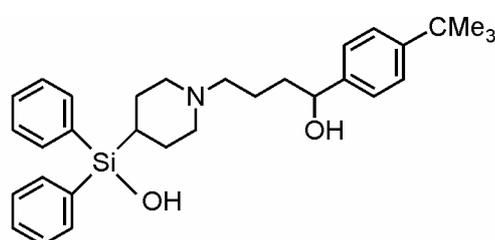
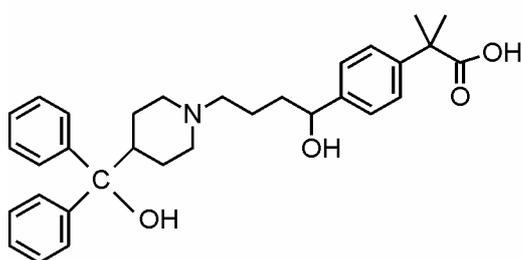
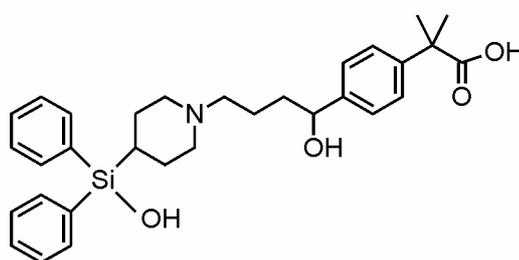
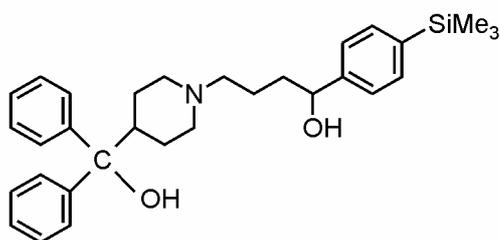
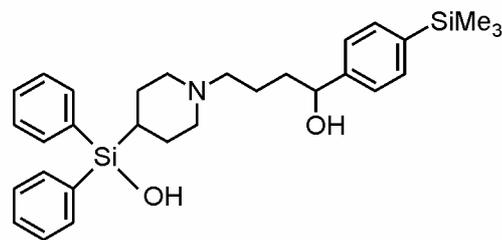


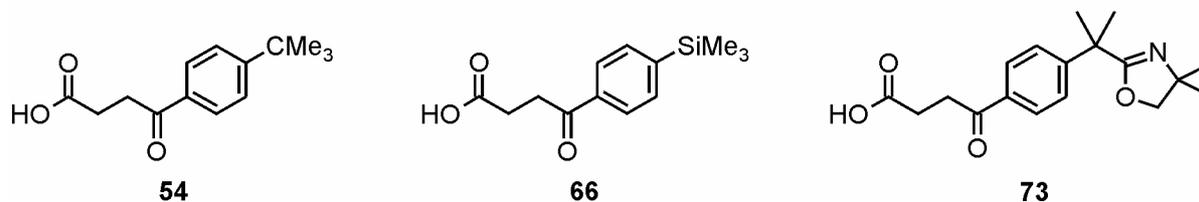
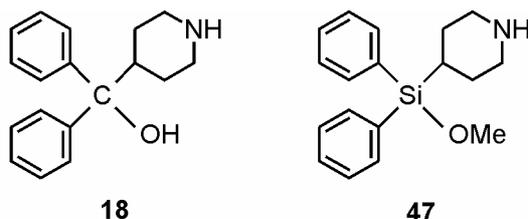
Abb. 7.15: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **49**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phenyl-Ringe nur als Stabdarstellungen gezeigt. Bindungslängen [Å]: O1–H1 0.85(4), H1···O3A 1.89(4), O1···O3A 2.740(3). Bindungswinkel [°]: O1–H1···O3A 173(4).

8. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere siliciumhaltige Analoga der H₁-Histaminantagonisten *rac*-Terfenadin (*rac*-**12**) und *rac*-Fexofenadin (*rac*-**14**), namentlich *rac*-Sila-terfenadin-A (*rac*-**13**), *rac*-Sila-terfenadin-B (*rac*-**16**), *rac*-Disila-terfenadin (*rac*-**17**) und *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-**15**), erstmalig synthetisiert und durch NMR-spektroskopische Untersuchungen (¹H-, ¹³C- bzw. ²⁹Si-NMR), massenspektrometrische Studien und elementaranalytische Bestimmungen charakterisiert. Die hierfür entwickelte Synthesestrategie wurde auch erfolgreich auf eine alternative Darstellung der Kohlenstoff-Stammverbindung *rac*-**12** angewendet.

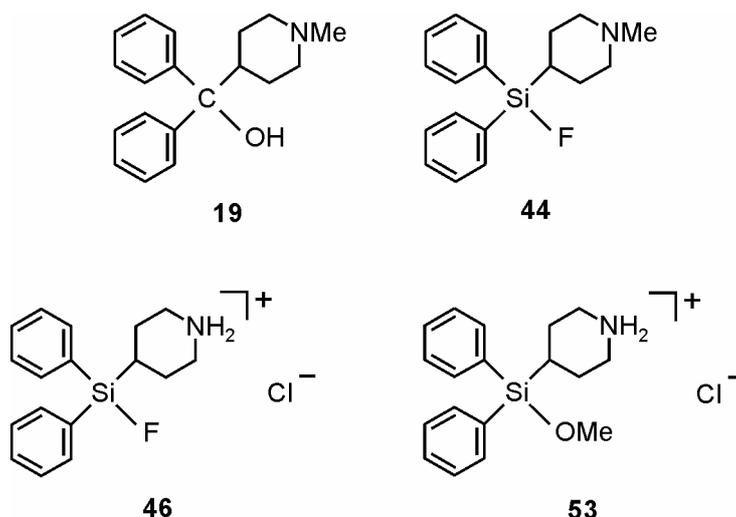
**12****13****14****15****16****17**

Als unmittelbare Ausgangsverbindungen für die Synthesen dienten Azacyclonol (**18**), **47**, **54**, **66** bzw. **73**.

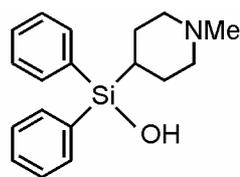
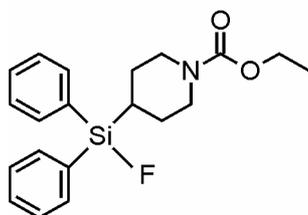
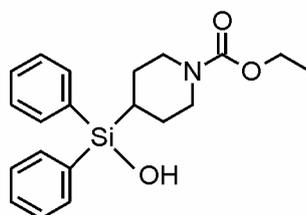
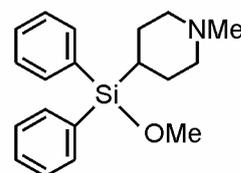


Hierbei wurden **47**, **66** und **73** erstmalig synthetisiert, für die literaturbekannte Verbindung **18** wurde ein neuer Zugang entwickelt. Die Charakterisierung erfolgte für alle genannten Verbindungen durch NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - bzw. ^{29}Si -NMR), Massenspektrometrie und Elementaranalytik. Das Silan **47** konnte zusätzlich durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert werden.

Im Verlauf der Synthesen der genannten Ausgangsverbindungen konnten *N*-Methylazacyclonol (**19**) und erstmalig auch die Verbindungen **44**, **46**, **53** erhalten und charakterisiert werden (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - bzw. ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalytik; im Falle von **19** und **46** Röntgenbeugung an Einkristallen).

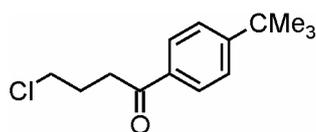
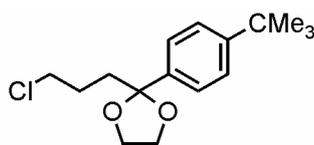
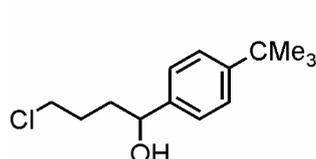
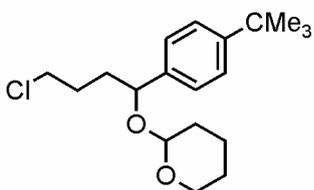


Die von den Verbindungen **18** und **19** abzuleitenden siliciumhaltigen Analoga Silaazacyclonol (**20**) bzw. *N*-Methyl-sila-azacyclonol (**21**) wurden ebenfalls synthetisiert. Als Ausgangssubstanzen dienten hierzu die Silane **47** (\rightarrow **20**) und **51** (\rightarrow **21**). Zudem wurde mit dem Silan **48** und dem Silanol **49** als Intermediaten ein weiterer Zugang zu **20** geschaffen.

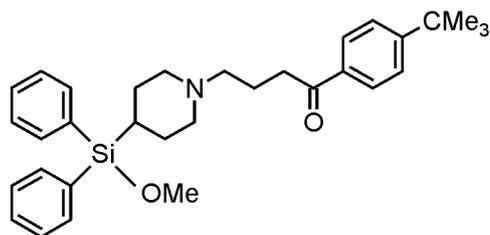

20

21

48

49

51

Die Verbindungen **20**, **21**, **48**, **49** und **51** wurden erstmalig hergestellt und NMR-spektroskopisch (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - bzw. ^{29}Si -NMR), massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert. Im Falle von **21** und **49** erfolgte eine zusätzliche Charakterisierung durch Röntgenbeugung an Einkristallen.

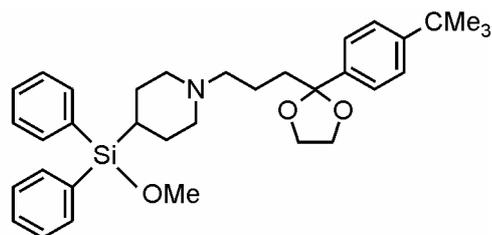
Die ursprünglich geplante Strategie zur Darstellung von *rac*-**13**, die als Modellroute für die Synthese der weiteren Terfenadin-Analoga dienen und durch die Reaktion von **47** mit einem geeigneten Alkylhalogenid, nämlich **58**, **60**, *rac*-**62** bzw. **64** bewerkstelligt werden sollte, schlug in allen Fällen fehl.


58

60

62

64

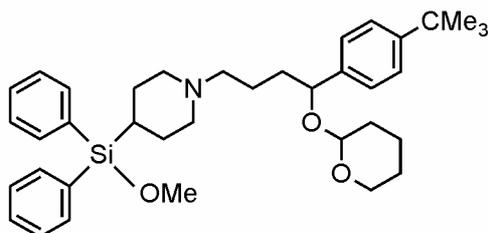
Zwar konnten die genannten Verbindungen **60**, *rac*-**62** und **64** aus kommerziell erhältlichem **58** allesamt dargestellt werden, jedoch ließen sich die gewünschten Kupplungsprodukte **59**, **61**, **65** bzw. *rac*-**13** bestenfalls in Spuren nachweisen.



59

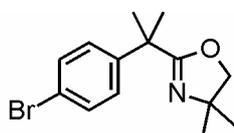


61



65

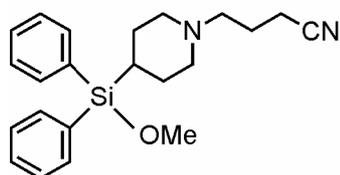
Eine derartige Kupplung konnte aber mit **83** erfolgreich durchgeführt werden. Man erhielt hierbei das Silan **84**, welches anfangs zur Synthese von *rac*-Sila-fexofenadin (*rac*-**15**) eingesetzt werden sollte. Bei der hierzu durchgeführten Reaktion mit dem aus **79** hergestellten Grignardreagenz wurde das gewünschte Produkt **85**, das als Vorstufe zur weiteren Darstellung von *rac*-**15** gedient hätte, jedoch nicht beobachtet.



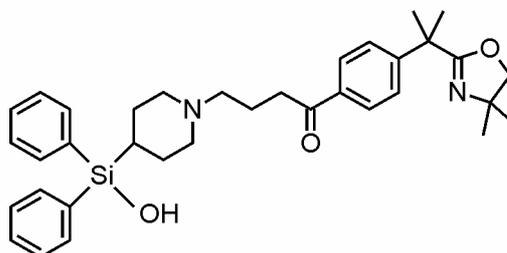
79



83



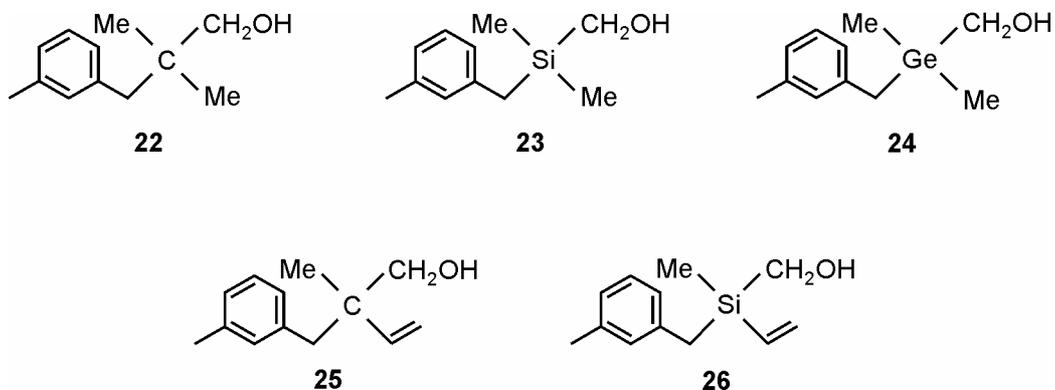
84



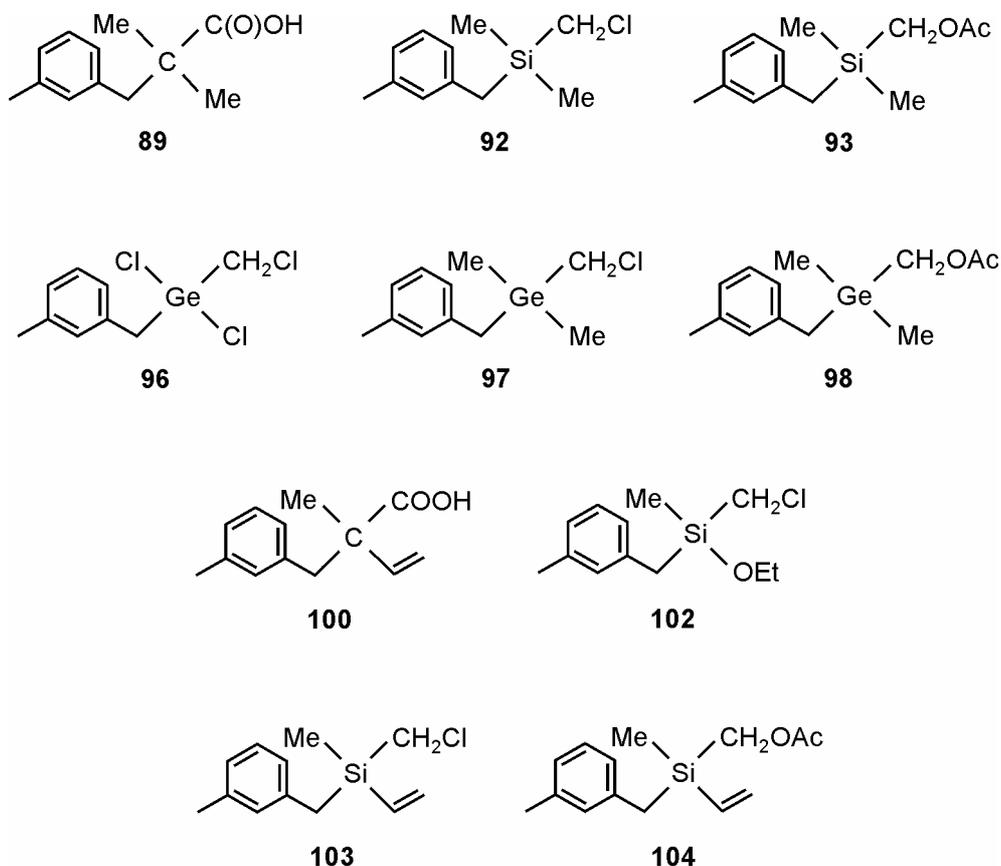
85

Ein weiteres Teilprojekt der vorliegenden Arbeit betraf die Synthese und geruchliche Charakterisierung von Derivaten des Riechstoffs Majantol (**22**). Hierzu wurden die silicium- bzw. germaniumhaltigen Analoga Sila-majantol (**23**) und Germa-majantol (**24**) sowie die chiralen C/Si-Analoga *rac*-**25** und *rac*-**26** erstmalig synthetisiert. Außerdem wurde für **22** eine neue Syntheseroute entwickelt. Alle genannten Verbindungen wurden durch NMR-

Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - bzw. ^{29}Si -NMR), Massenspektrometrie und Elementaranalytik charakterisiert. Im Falle von **22**, **23** und **24** gelang eine zusätzliche Charakterisierung mittels Röntgenbeugung an Einkristallen.



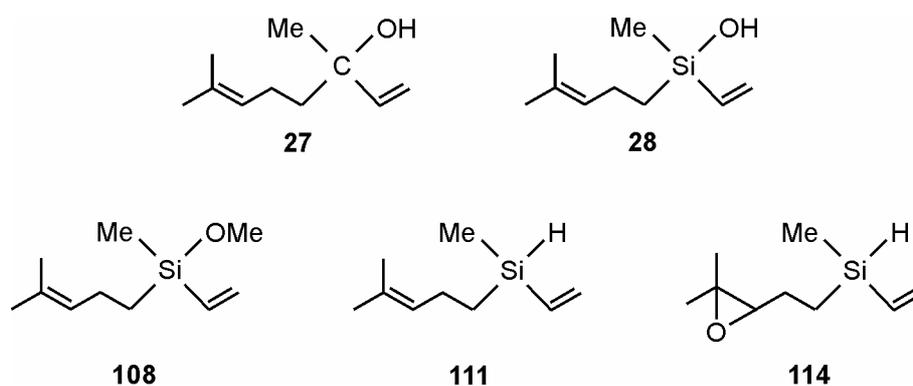
Im Zuge dieser Synthesen konnte die Verbindung **89** auf einem neuen Wege dargestellt werden, und die Intermediate **92**, **93**, **96**, **97**, **98**, *rac*-**100**, *rac*-**102**, *rac*-**103** und *rac*-**104** wurden erstmalig synthetisiert und mittels NMR-spektroskopischer (^1H -, ^{13}C - bzw. ^{29}Si -NMR), massenspektrometrischer und elementaranalytischer Methoden charakterisiert.



Zudem konnten die Verbindungen *rac*-**25** und *rac*-**26** durch Säulenchromatographie (HPLC) an chiraler stationärer Phase in die Enantiomere (+)-**25** und (-)-**25** bzw. (+)-**26** bzw. (-)-**26** aufgetrennt werden.

An den Verbindungen **22**, **23**, **24**, (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26** wurde eine Geruchscharakterisierung vorgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass die C/Si/Ge-analogen Verbindungen **22**, **23** und **24** deutliche Unterschiede in ihren geruchlichen Eigenschaften zeigen. So war der Geruch der Kohlenstoff-Stammverbindung **22** als intensiver frischblumiger und wässrig-aldehydischer Duft nach Maiglöckchen zu beschreiben, während der des Sila-Analogons **23** weit weniger intensiv ausfiel. Im Falle des Germa-Analogons **24** war der typische Maiglöckchenduft nur noch in Nuancen erkennbar. Bei den enantiomerenreinen Majantol-Derivaten (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26** waren die Unterschiede noch weitaus drastischer. So wies (+)-**25** einen nur noch schwachen Majantol-ähnlichen Charakter auf, sondern vielmehr einen Linalool-ähnlichen. Bei (-)-**25** waren bei einer insgesamt viel schwächeren Geruchsintensität die Verhältnisse umgekehrt. Der Geruch der Silicium-Verbindung (+)-**26** wurde sogar überhaupt nicht mehr als blumig empfunden, sondern als pilzig mit erdigen und modrigen Nuancen. Dem Antipoden (-)-**26** fehlte bei einer schwachen Intensität diese pilzige Note. Hier war ein sehr leichter rosig-muguetartiger Geruch wahrnehmbar.

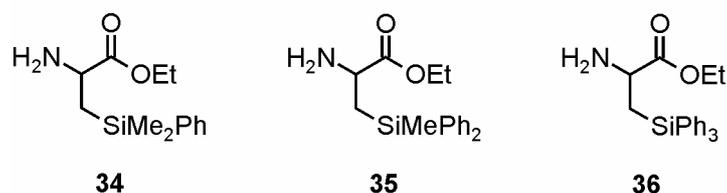
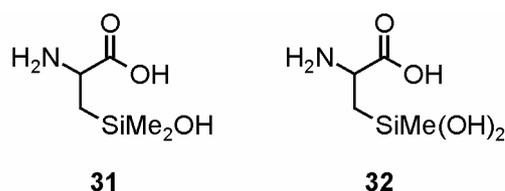
Als weitere muguetartige Riechstoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit die C/Si-Analoga *rac*-Linalool (*rac*-**27**) und *rac*-Sila-linalool (*rac*-**28**) dargestellt. Dabei wurde für die bereits bekannte Verbindung *rac*-**28** ein neuer synthetischer Zugang entwickelt, auf dem die Silane *rac*-**108** und *rac*-**111** als Intermediate analysenrein isoliert werden konnten. Der Versuch, *rac*-**111** durch Reaktion mit Dimethyldioxiran in *rac*-**28** zu überführen, scheiterte; stattdessen wurde das Silan **114** isoliert.



Der Geruch der Silicium-Verbindung *rac*-**28** unterschied sich von dem des Kohlenstoff-Analogons *rac*-**27** insoweit, als er viel mehr an Lavendel erinnerte und, ähnlich wie (+)-**26**, eine aggressive, beinahe unangenehme pilzige Note aufwies.

Mittels Gaschromatographie an einer chiralen stationären Phase konnten die C/Si-Analoga *rac*-**27** und *rac*-**28** in analytischem Maßstab in ihre Enantiomere aufgetrennt werden. Dies ermöglichte die Untersuchung der einzelnen Enantiomere im Hinblick auf eine mögliche elektrophysiologische Wirksamkeit auf Antennen der Seidenbienenart *Colletes cunicularius*. Es war bekannt, dass die Antennen die Enantiomere von *rac*-**27**, die als potente Sexualpheromone auf die genannte Spezies wirken, gleich gut detektieren. Auch die silanalogen Verbindungen (*R*)-**28** und (*S*)-**28** lieferten in diesen Untersuchungen ein positives Ergebnis, wobei ebenfalls beide Enantiomere gleich gut detektiert wurden und zudem kein Unterschied zu der Aktivität der Kohlenstoff-Stammverbindungen festgestellt werden konnte.

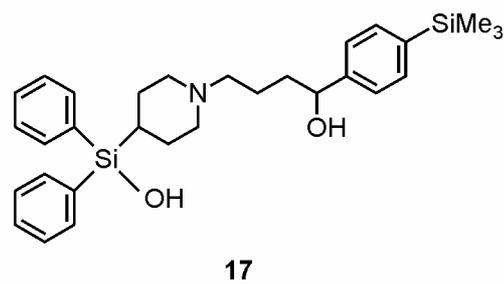
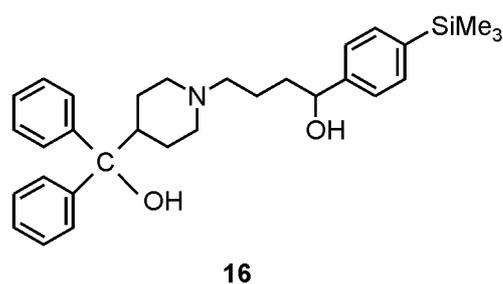
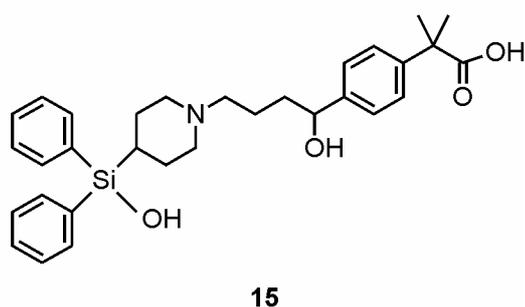
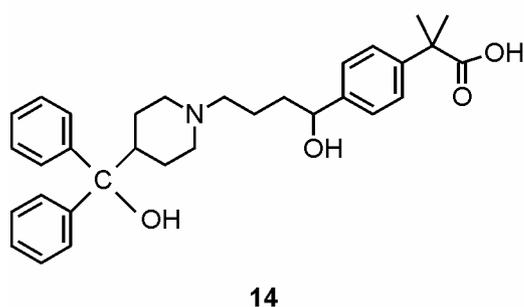
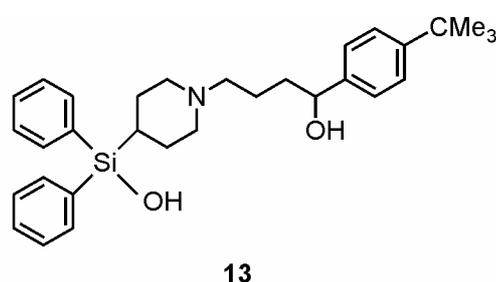
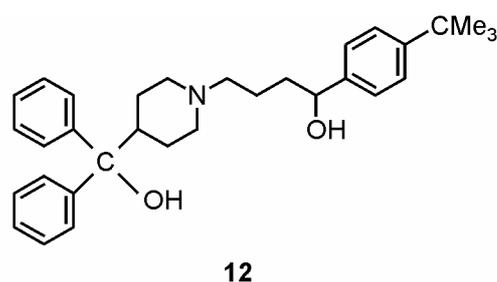
Anknüpfend an frühere Untersuchungen zu siliciumhaltigen α -Aminosäuren wurden im Rahmen dieser Arbeit der bereits bekannte siliciumhaltige α -Aminosäureester *rac*-**34** und die neuen Derivate *rac*-**35** und *rac*-**36** synthetisiert und charakterisiert. Die Hydrolyse von *rac*-**34** mit Salzsäure lieferte, wie schon in früheren Untersuchungen beobachtet, die ob ihrer offensichtlichen Kondensationsstabilität höchst bemerkenswerte SiOH-haltige α -Aminosäure *rac*-**31**. Nicht minder erstaunlich ist, dass es sich auch bei dem Produkt der Hydrolyse von *rac*-**35** um die nicht kondensierte Si(OH)₂-haltige α -Aminosäure *rac*-**32** zu handeln scheint. Die Identitäten von *rac*-**31** und *rac*-**32** werden durch NMR-Untersuchungen (¹H-, ¹³C- bzw. ²⁹Si-NMR) und elementaranalytische Messungen nahegelegt, bedürfen jedoch einer weiteren analytischen Absicherung.



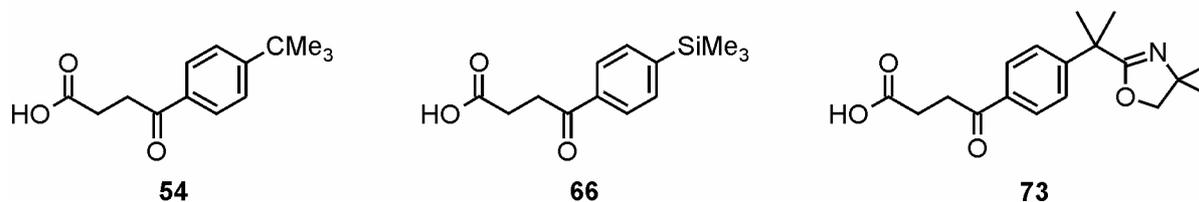
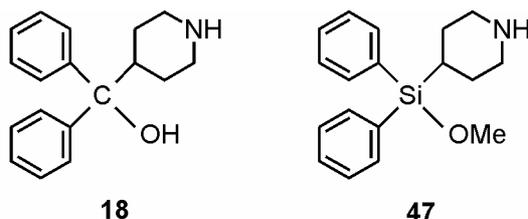
Im Gegensatz dazu belegen Festkörper-NMR-spektroskopische Messungen die Kondensation von *rac-31* und *rac-32* mit SiOH-Gruppen von Kieselgeloberflächen: Durch Hydrolyse von *rac-34* bzw. *rac-35* in Gegenwart von Kieselgel konnte ein modifiziertes Kieselgelmateriale hergestellt werden, auf dem die entsprechenden α -Aminosäuren über Si-O-Si-Einheiten immobilisiert sind, wobei beide funktionellen Gruppen, die Amino-Funktion und die Säure-Funktion, erhalten bleiben.

9. SUMMARY

In this work, several silicon-containing analogs of the H₁ histaminic antagonists *rac*-terfenadine (*rac*-**12**) and *rac*-fexofenadine (*rac*-**14**) were synthesized for the first time: *rac*-sila-terfenadine-A (*rac*-**13**), *rac*-sila-terfenadine-B (*rac*-**16**), *rac*-disila-terfenadine (*rac*-**17**), and *rac*-sila-fexofenadine (*rac*-**15**). All these compounds were characterized by means of NMR spectroscopic investigations (¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR), mass-spectrometric studies, and elemental analyses. The synthetic strategy developed for that purpose was also successfully applied to an alternative synthesis of the parent carbon compound *rac*-**12**.

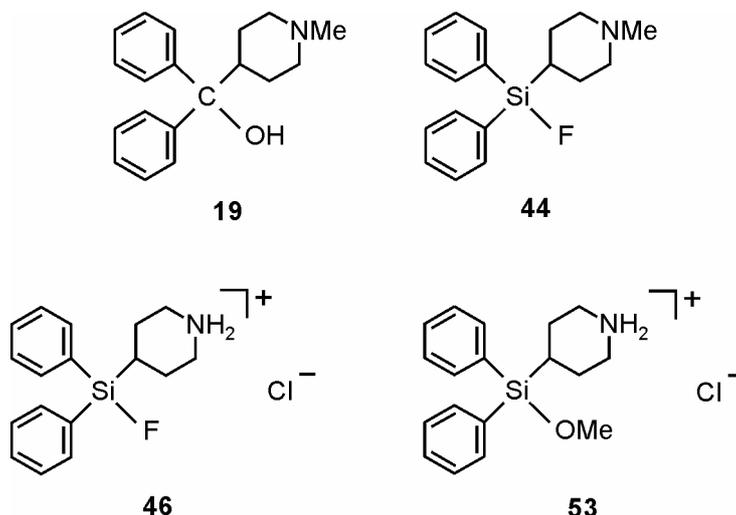


Azacyclonol (**18**), **47**, **54**, **66**, and **73** served as direct starting materials for these syntheses.

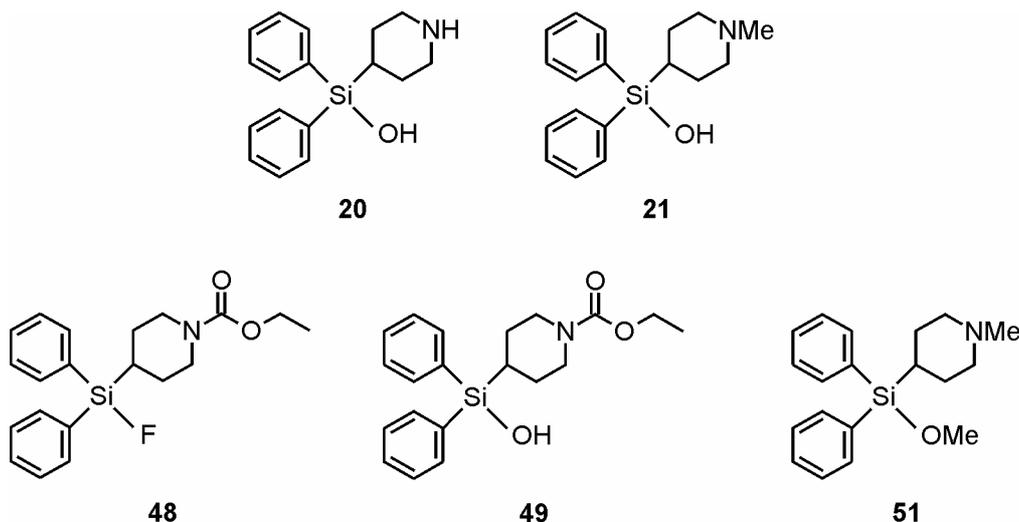


Compounds **47**, **66**, and **73** were prepared for the first time, and a new access to **18** was developed. The characterization of all these compounds was carried out by means of NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR), mass spectrometry, and elemental analyses. Compound **47** was additionally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

In the course of the syntheses of the above-mentioned starting materials, *N*-methylazacyclonol (**19**) and, for the first time, compounds **44**, **46**, and **53** could be obtained and characterized (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si NMR spectroscopy, mass spectrometry, elemental analyses; crystal structure analyses in the case of **19** and **46**).

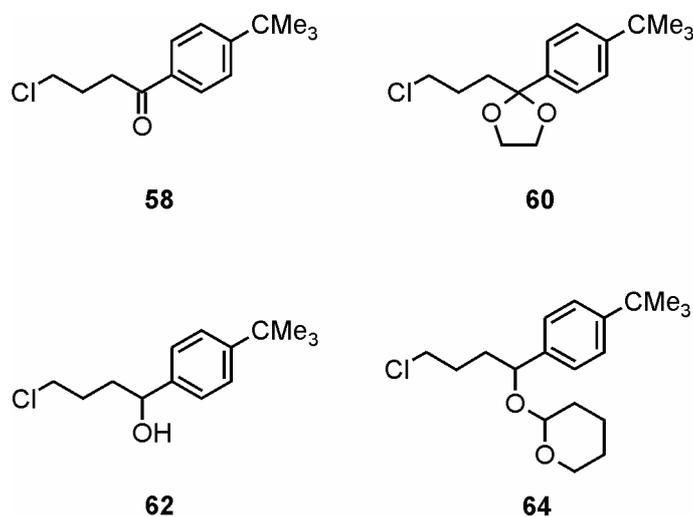


The silicon-containing analogs of **18** and **19**, sila-azacyclonol (**20**) and *N*-methyl-sila-azacyclonol (**21**), were also synthesized in this work. In these syntheses the silanes **47** (\rightarrow **20**) and **51** (\rightarrow **21**) served as the starting materials. In addition, further access to compound **20** was achieved by using the silane **48** and the silanol **49** as intermediates.

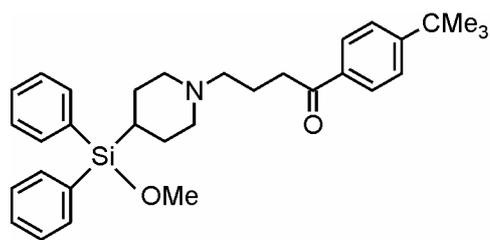


Compounds **20**, **21**, **48**, **49**, and **51** were synthesized for the first time and characterized by means of NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si NMR), mass spectrometry, and elemental analyses. Compounds **21** and **49** were additionally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

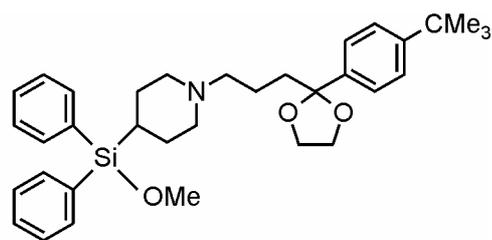
The initially planned strategy for the synthesis of *rac*-**13** by the reaction of **47** with a suitable alkyl halogenide, namely **58**, **60**, *rac*-**62**, or **64** failed in all cases.



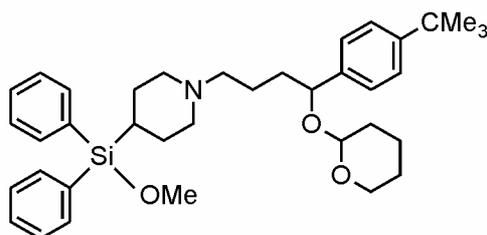
Compounds **60**, *rac*-**62**, and **64** could be obtained starting from commercially available **58**, but only traces of the desired coupling products **59**, **61**, **65**, and *rac*-**13** could be observed.



59

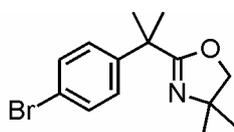


61



65

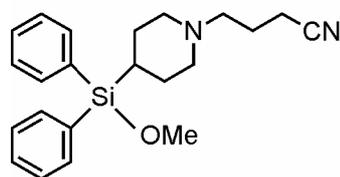
On the other hand, a coupling of that type could be successfully performed with **83**, leading to the formation of compound **84**, which should serve as starting material for the synthesis of *rac*-sila-fexofenadine (*rac*-**15**). However, the reaction of **84** with the Grignard reagent derived from **79** did not lead to the desired product **85**, potential precursor of *rac*-**15**.



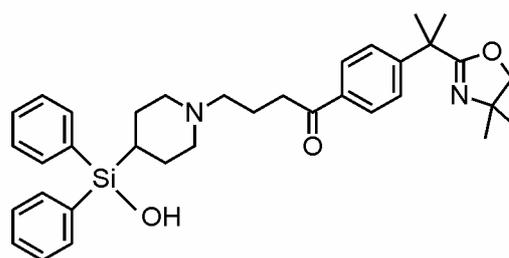
79



83



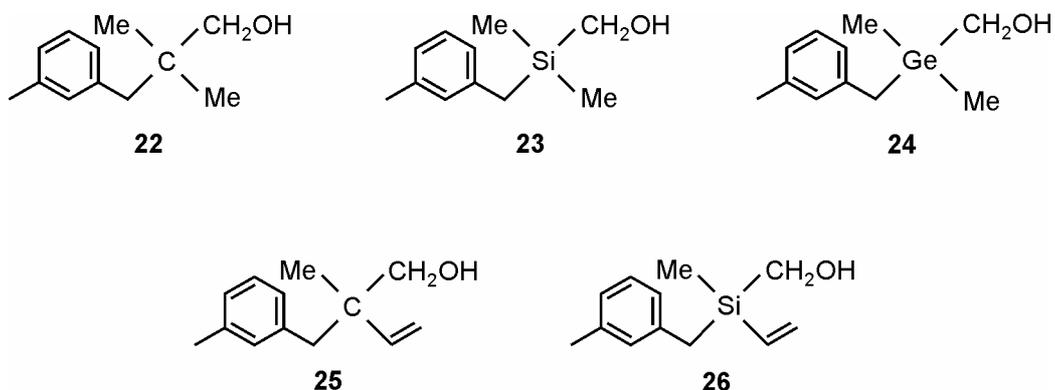
84



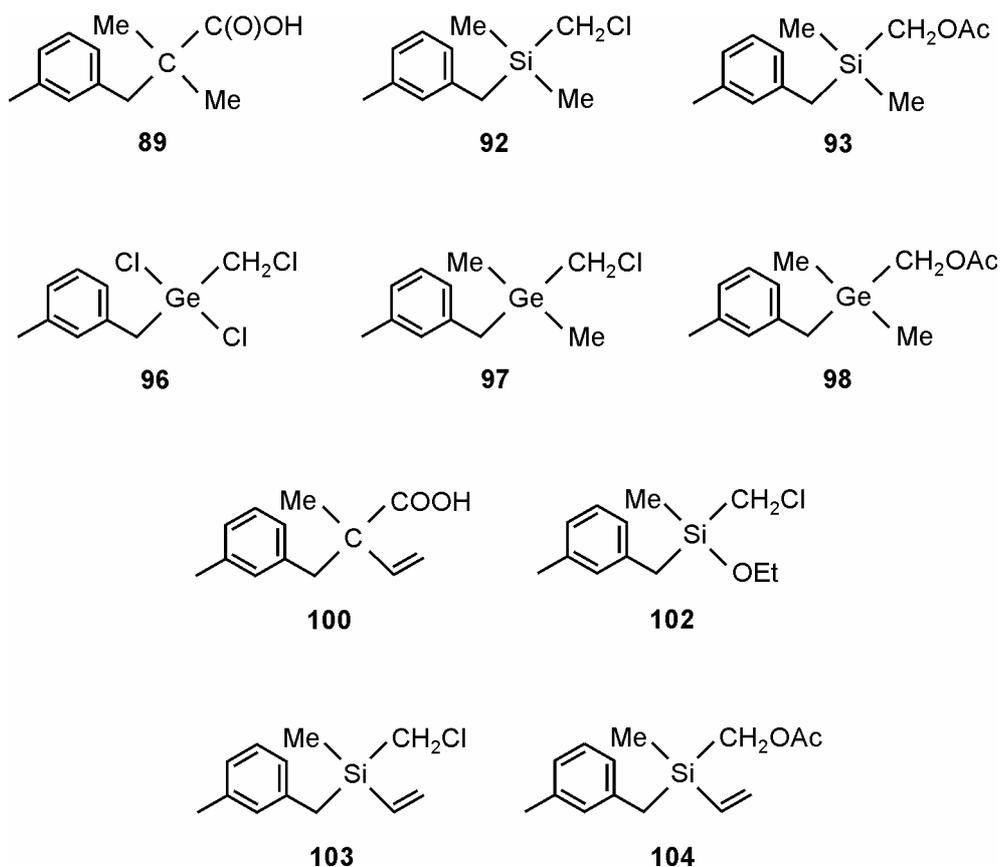
85

Another topic of this work was the preparation and olfactory characterization of certain derivatives of the fragrance material majantol (**22**). For this purpose, the silicon- and germanium-containing analogs sila-majantol (**23**) and germa-majantol (**24**) and the chiral C/Si analogs *rac*-**25** and *rac*-**26** were synthesized for the first time. In addition, a new synthetic approach was developed for the synthesis of **22**. All compounds were characterized by means

of NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR), mass spectrometry, and elemental analyses. Compounds **22**, **23**, and **24** were additionally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



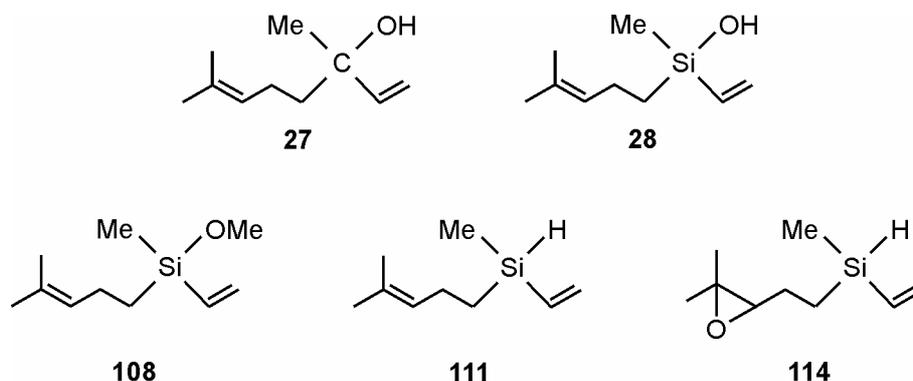
In the course of these syntheses, compound **89** could be obtained by a new pathway, and the intermediates **92**, **93**, **96**, **97**, **98**, *rac*-**100**, *rac*-**102**, *rac*-**103**, and *rac*-**104** were synthesized for the first time and were characterized by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR), mass spectrometry, and elemental analyses.



In addition, compounds *rac*-**25** and *rac*-**26** were resolved by means of liquid chromatography (HPLC) on a chiral stationary phase to give the single enantiomers (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26**, and (-)-**26**.

Compounds **22**, **23**, **24**, (+)-**25**, (–)-**25**, (+)-**26**, and (–)-**26** were studied for their sensory characteristics. Certain differences in their sensory properties were observed for the C/Si/Ge-analogous compounds **22**, **23**, and **24**. The odor of the parent carbon compound **22** was found to be intense fresh-floral and watery-aldehydeous, remembering of lily-of-the-valley flowers, whereas that of the sila-analog **23** was far less intense. In the case of the germa-analog **24** the typical lily-of-the-valley odor could only be recognized as a shade. In the case of the enantiomerically pure majantol derivatives (+)-**25**, (–)-**25**, (+)-**26**, and (–)-**26**, the differences were even more drastic. Compound (+)-**25** showed only a weak majantol-like character and revealed a more linalool-like odor. In the case of (–)-**25**, the situation was vice versa, and the odor intensity was significantly less pronounced. The odor of the silicon compound (+)-**26** was even found to be not floral at all, but it had a mushroom note and some muffy nuances. The odor of the antipode (–)-**26** lacked that mushroom note, and instead a very weak rosy muguet-like odor was found.

The C/Si analogs *rac*-linalool (*rac*-**27**) and *rac*-sila-linalool (*rac*-**28**) were also prepared as further muguet-like fragrance materials. A new method for the synthesis of *rac*-**27** was developed, with the silanes *rac*-**108** and *rac*-**111** as intermediates. Attempts to prepare *rac*-**28** by reaction of *rac*-**111** with dimethyldioxiran failed; instead, the silane **114** was isolated.

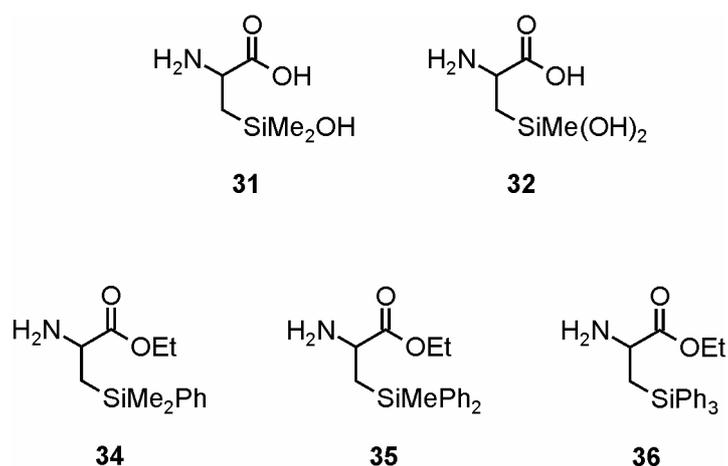


The odor of *rac*-**28** differed from that of *rac*-**27** in so far as it resembled much more a lavender note, and, similar to that of (+)-**26**, it showed an aggressive, nearly disgusting mushroom note.

The C/Si analogs *rac*-**27** and *rac*-**28** could be resolved by analytical gas chromatography using a chiral stationary phase to give the pure enantiomers, which were studied for their potential electrophysiological activity on antennae of the bee species *colletes cunicularius*.

Antennae of this bee species are known to perceive both enantiomers of *rac*-**27** (potent sexual pheromons) equally well. The sila-analogs (*R*)-**28** und (*S*)-**28** were found to be electrophysiologically active: Both enantiomers were also perceived equally well and there was no significant difference compared with the activity of the parent carbon compounds.

In context with former studies on silicon-containing α -amino acids, the known silicon-containing α -amino acid esters *rac*-**34** and its new derivatives *rac*-**35** and *rac*-**36** were synthesized and characterized. As already observed in previous studies, the hydrolysis of *rac*-**34** with hydrochloric acid yielded the remarkable SiOH-containing α -amino acid *rac*-**31**. Amazingly, the hydrolysis of *rac*-**35** seems to yield the Si(OH)₂-containing α -amino acid *rac*-**32**. The identities of *rac*-**31** and *rac*-**32** were established by NMR spectroscopy (¹H, ¹³C, ²⁹Si NMR) and elemental analyses, but further studies have to be performed to prove the existence of these compounds.



In contrast, solid state NMR studies revealed that *rac*-**31** and *rac*-**32** undergo condensation reactions with SiOH groups of silica gel: Hydrolysis of *rac*-**34** and *rac*-**35** with hydrochloric acid, in the presence of silica gel, resulted in the formation of a modified silica material with immobilized α -amino acids. These α -amino acids are linked with the silica surface via Si-O-Si moieties and contain both the amino acid group and the carboxylic group.

10 EXPERIMENTELLER TEIL

10.1 Arbeits- und Messtechnik

10.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Chemische Synthesen

Mit Ausnahme der Darstellungen von **18**, **20**, **21** und **38** 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 zum Extrahieren einer Wasserphase verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert, ebenso die zum Umkristallisieren verwendeten Lösungsmittel. Das für die Flüssigkeitschromatographie (HPLC) verwendete Acetonitril lag in der Qualität „HPLC grade“ vor und wurde 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 Methanol wurde über Magnesium getrocknet und durch Destillation gereinigt.

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 ($\lambda = 264$ nm); Säulenthermostat, Spark Mistral; Säulentemperatur, 10 °C; Säule (25 cm, i.D. 4.6 mm), Chiral Technologies Europe CHIRALPAK 50801 (Korngröße, 20 μ m). Weitere Angaben sind bei den entsprechenden Darstellungsvorschriften in Kap. 10.2 angegeben.

10.1.2 Messtechnik

Schmelzpunkte (unkorrigiert)

Gerät des Typs Melting Point P-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 AMX-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, $\delta = 5.32$), CD₃OD (interner Standard CHD₂OD, $\delta = 3.30$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₅]DMSO, $\delta = 2.49$); 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 bei den Verbindungen *rac-25*, *rac-26*, *rac-28*, *rac-105*, *rac-108*, *rac-109*, *rac-113*, *rac-116* und **119** auftretenden Spinsysteme wurden mit Hilfe des Software-Pakets WIN-DAISY 4.0 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH analysiert.

¹³C-NMR-Spektren

Geräte AMX-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, $\delta = 53.2$), CD₃OD (interner Standard CD₃OD, $\delta = 49.0$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₆]DMSO, $\delta = 39.5$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-

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

^{29}Si -NMR-Spektren

Gerät DRX-300 (59.6 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3OD , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; externer Standard TMS, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektren

Gerät DRX-300 (282.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und "Lock"-Substanzen: CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3OD , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$; externer Standard CFCl_3 , $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ^{19}F -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen.

^{13}C -VACP/MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (100.6 MHz) der Firma Bruker; Messtemperatur ca. 22 °C. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus Zirkoniumdioxid (\varnothing 7 mm) mit ca. 200 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit, 1 ms; 90° - ^1H -Pulslänge, 3.6 μs ; Wartezeit, 4 s.

^{29}Si -MAS-NMR-Spektren

Gerät DSX-400 (79.5 MHz) der Firma Bruker; Messtemperatur ca. 22 °C. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus Zirkoniumdioxid (\varnothing 7 mm) mit ca. 200 mg Probensubstanz durchgeführt. 90° - ^1H -Pulslänge, 3.6 μs ; Wartezeit, 120 s.

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 ThermoQuest; Säule (15 m, i.D. 0.25 mm; Filmdicke, 0.25 μm), J&W Scientific DB-5MS; Flussrate, 0.73 ml/min; Injektor, Split (36.6 ml/min), Splitverhältnis 1:25, 220 °C; Trägergas, He; den angegebenen Retentionszeiten t_R liegen folgende Temperaturprogramme zugrunde: Programm A, 80 °C (2 min) – 280 °C (10 min) mit 10 °C/min; Programm B, 80 °C (2 min) – 280 °C (10 min) mit 20 °C/min.

b) Quadrupol-Massenspektrometer des Typs TRIO-1000 der Firma ThermoQuest; Elektronen-stoßionisation (EI-MS), 70 eV; chemische Ionisation (CI-MS), Reaktandgas Methan. Den m/z -Werten der Molekülionen und der angegebenen ausgewählten

Fragmentationen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{19}F , ^{28}Si , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{127}I).

Massenspektrometrie

Quadrupol-Massenspektrometer des Typs TRIO-1000 der Firma ThermoQuest; chemische Ionisation (CI-MS), Reaktandgas Methan. Den m/z -Werten der Molekülionen und der angegebenen ausgewählten Fragmentationen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{19}F , ^{28}Si).

Elementaranalysen

Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments.

Spezifische optische Drehungen

Gerät P-1030 der Firma Jasco; Probenkonzentration, $c = 10.0$ mg/ml; Küvettenlänge, $l = 1.00$ dm; Messtemperatur, 20.0 °C.

Analytische Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

LC-Pumpe, SunChrom SunFlow 100; Detektor, SunChrom SpectraFlow 600 ($\lambda = 264$ nm); Säulentermostat, Spark Mistral; Säulentemperatur, 10 °C; Säule (25 cm, i.D. 4.6 mm), Chiral Technologies Europe CHIRALPAK 50801 (Korngröße, 20 μm); Injektionsschleife, 20 μl (Schleifenüberfüllung); Flussrate, 2.0 ml/min; Eluens, Acetonitril (100%).

Kristallstrukturanalysen

IPDS-Diffraktometer der Firma Stoe, Graphit-monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Weitere Angaben zu den Kristallstrukturanalysen finden sich im Anhang.

10.2 Synthesen

rac-{1-[4-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-hydroxybutyl]piperidin-4-yl}diphenylmethanol (*rac*-Terfenadin, *rac*-12)

Zu einer Lösung von 2.68 g (11.4 mmol) **54** in 40 ml THF wurden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 5 min 3.48 g (34.4 mmol) Triethylamin und anschließend bei derselben Temperatur innerhalb von 1 min 1.24 g (11.4 mmol) Chlorameisensäureethylester getropft. Die Mischung wurde innerhalb von 10 min auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Hernach wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 min eine Lösung von 3.07 g (11.5 mmol) **18** in 5 ml THF zugetropft und die Reaktionsmischung sodann auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 70 ml Diethylether und 16 ml Wasser zugegeben, und das resultierende Zweiphasengemisch wurde 30 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen, und die organische Phase wurde nacheinander mit 16 ml 2 M Salzsäure und 16 ml gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff (bestehend aus Verbindung **72** (CI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) wurde anschließend in 50 ml THF gelöst und die resultierende Lösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 930 mg (24.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml THF getropft. Die Mischung wurde auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine Lösung von 4.07 g (19.4 mmol) Kaliumnatriumtartrat in 75 ml Wasser wurde vorsichtig bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 30 min zugetropft, und die Mischung wurde weitere 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 80 ml Essigsäureethylester wurde die wässrige Phase abgetrennt und verworfen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Diethylether umkristallisiert. Man erhielt 3.13 g (6.64 mmol; 58%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $143\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die spektroskopischen und physikalischen Daten stimmten mit den in Lit. [91] angegebenen überein.

$\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{NO}_2$ (471.7)	Ber. C 81.49 H 8.76 N 2.97
	Gef. C 81.00 H 8.8 N 3.0

rac-{1-[4-(4-*tert*-Butylphenyl)-4-hydroxybutyl]piperidin-4-yl}diphenylsilanol (*rac*-Sila-*ter*-*fenadin*, *rac*-13)

Zu einer Lösung von 1.08 g (4.61 mmol) **54** in 20 ml THF wurden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 5 min 1.37 g (13.5 mmol) Triethylamin und anschließend bei derselben Temperatur innerhalb von 1 min 500 mg (4.61 mmol) Chlorameisensäureethylester getropft. Die Mischung wurde innerhalb von 10 min auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Hernach wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 min eine Lösung von 1.37 g (4.61 mmol) **47** in 5 ml THF zugetropft und die Reaktionsmischung sodann auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 70 ml Diethylether und 16 ml Wasser zugegeben, und das resultierende Zweiphasengemisch wurde 30 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen, und die organische Phase wurde nacheinander mit 16 ml 2 M Salzsäure und 16 ml gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff (bestehend aus Verbindung **57** (CI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) wurde anschließend in 30 ml THF gelöst und die resultierende Lösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 740 mg (19.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml THF getropft. Die Mischung wurde auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine Lösung von 3.15 g (15.0 mmol) Kaliumnatriumtartrat in 30 ml Wasser wurde vorsichtig bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 30 min zugetropft, und die Mischung wurde weitere 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Essigsäureethylester wurde die wässrige Phase abgetrennt und verworfen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Diethylether umkristallisiert. Man erhielt 1.40 g (2.87 mmol; 62%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. $88\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.00–1.13 (m, 1 H, SiCH), 1.24 (s, 9 H, CCH₃), 1.26–1.58 (m, 8 H, NCH₂CH₂CH, NCH₂CH₂CH₂CH), 1.65–1.74 und 2.72–2.81 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.12–2.17 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH), 4.38–4.44 (m, 1 H, CHOH), 5.3 (br. s, 1 H, COH), 6.53 (s, 1 H, SiOH), 7.16–7.29 (m, 4 H, C₆H₄), 7.30–7.38 und 7.53–7.59 (m, 10 H, SiC₆H₅). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 23.0 (SiCH), 23.8 (NCH₂CH₂CH₂CH), 25.5 (NCH₂CH₂CH), 25.6 (NCH₂CH₂CH), 31.4 (CCH₃), 34.3 (CCH₃), 39.8 (NCH₂CH₂CH₂CH), 54.5 (NCH₂CH₂CH), 55.9 (NCH₂CH₂CH), 59.2 (NCH₂CH₂CH₂CH), 73.2 (NCH₂CH₂CH₂CH), 124.9 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 125.3 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 127.66 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 127.68 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 129.40 (C-4, SiC₆H₅), 129.42 (C-4, SiC₆H₅), 134.2 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 134.3 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 135.7 (C-1, SiC₆H₅), 135.8

(C-1, SiC₆H₅), 142.5 (C-1 oder C-4, C₆H₄), 149.3 (C-1 oder C-4, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -8.3$. — CI-MS (pos.): $m/z = 488$ (100) [(M + H)⁺].

C₃₁H₄₁NO₂Si (487.76) Ber. C 76.34 H 8.42 N 2.87
Gef. C 76.1 H 8.2 N 3.0

{1-[4-[4-(1-Carboxyl-1-methylethyl)phenyl]-4-hydroxybutyl]piperidin-4-yl}diphenylsilanol
(*rac*-Sila-fexofenadin, *rac*-**15**)

Zu einer Lösung von 4.16 g (13.1 mmol) **73** in 55 ml THF wurden bei –20 °C innerhalb von 5 min 4.26 g (42.1 mmol) Triethylamin und anschließend bei derselben Temperatur innerhalb von 1 min 1.42 g (13.1 mmol) Chlorameisensäureethylester getropft, und die Mischung wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Hernach wurde bei –20 °C innerhalb von 1 min eine Lösung von 3.90 g (13.1 mmol) **47** in 15 ml THF zugetropft und die Reaktionsmischung sodann auf 20 °C erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert und verworfen, und das Lösungsmittel des Überstandes wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Feststoff (bestehend aus Verbindung **80** (CI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) wurde anschließend in 100 ml THF gelöst und die resultierende Lösung bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 2.23 g (58.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml THF getropft, und das Reaktionsgemisch wurde dann 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 6.97 g (33.1 mmol) Kaliumnatriumtartrat in 65 ml Wasser vorsichtig innerhalb von 30 min bei 0 °C zugetropft, und die Mischung wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt. 100 ml Essigsäureethylester wurden zugegeben, die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand (bestehend aus Verbindung **81** (CI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) mit 30 ml Wasser versetzt. Anschließend wurden 30 ml 4 M Salzsäure unter Rühren zugetropft (nach Zugabe der ersten Tropfen löste sich der Feststoff vollständig), und die Lösung wurde 3 h bei 20 °C stehen gelassen. Der entstandene ölige Niederschlag wurde durch Abdekantieren des Überstandes isoliert, im Vakuum getrocknet und anschließend in 55 ml Methanol gelöst, gefolgt von der Zugabe einer Lösung von 21.2 g (530 mmol) Natriumhydroxid in 55 ml Wasser. Diese Mischung wurde 4 Tage unter Rückfluss erhitzt, und nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 60 ml Wasser gelöst, und durch Zugabe von 12 M Salzsäure (ca. 45 ml) wurde ein

pH-Wert von 8 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Der verbleibende Feststoff wurde in 10 ml Methanol gelöst und die resultierende Lösung zwei Tage bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wurde mittels Zentrifugation isoliert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 2.86 g (5.52 mmol; 42%) eines farblosen Feststoffs. Smp. $178\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/(\text{DCl in D}_2\text{O (37\%)})$ (50:1 (v/v))): $\delta = 1.25\text{--}1.49$ (m, 7 H, SiCH, CCH₃), 1.50–1.90 (m, 8 H, NCH₂CH₂CH, NCH₂CH₂CH₂CH), 2.70–2.85 und 3.32–3.40 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.89–2.98 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH), 4.45–4.53 (m, 1 H, CHO), 7.25–7.42 und 7.54–7.62 (m, 14 H, C₆H₄, SiC₆H₅). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/(\text{DCl in D}_2\text{O (37\%)})$ (50:1 (v/v))): $\delta = 19.8$ (NCH₂CH₂CH₂CH), 20.8 (SiCH), 23.6 (NCH₂CH₂CH), 26.5 (CCH₃), 36.0 (NCH₂CH₂CH₂CH), 45.5 (CCH₃), 52.7 (NCH₂CH₂CH), 56.4 (NCH₂CH₂CH₂CH), 71.2 (NCH₂CH₂CH₂CH), 125.3 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 125.7 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 127.9 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 129.7 (C-4, SiC₆H₅), 134.2 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 135.6 (C-1, SiC₆H₅), 143.5 (C-1 oder C-4, C₆H₄), 144.0 (C-1 oder C-4, C₆H₄), 177.6 (C=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/(\text{DCl in D}_2\text{O (37\%)})$ (50:1 (v/v))): $\delta = -11.0$.

C ₃₁ H ₃₉ NO ₄ Si (517.7)	Ber. C 71.92 H 7.59 N 2.71
	Gef. C 71.2 H 7.6 N 2.7

rac-{1-[4-Hydroxy-4-(4-trimethylsilylphenyl)butyl]piperidin-4-yl}diphenylmethanol (*rac*-Sila-terfenadin B, *rac*-16)

Zu einer Lösung von 1.38 g (5.51 mmol) **66** in 20 ml THF wurden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 5 min 1.67 g (16.5 mmol) Triethylamin und anschließend bei derselben Temperatur innerhalb von 1 min 600 mg (5.53 mmol) Chlorameisensäureethylester getropft. Die Mischung wurde innerhalb von 10 min auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Hernach wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 min eine Lösung von 1.47 g (5.50 mmol) **18** in 10 ml THF zugetropft und die Reaktionsmischung sodann auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 70 ml Diethylether und 16 ml Wasser zugegeben, und das resultierende Zweiphasengemisch wurde 30 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen, und die organische Phase wurde nacheinander mit 16 ml 2 M Salzsäure und 16 ml gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff (bestehend aus Verbindung **70**

(CI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) wurde anschließend in 20 ml THF gelöst und die resultierende Lösung bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 380 mg (10.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml THF getropft. Die Mischung wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine Lösung von 2.23 g (10.6 mmol) Kaliumnatriumtartrat in 30 ml Wasser wurde vorsichtig bei 0 °C innerhalb von 30 min zugetropft, und die Mischung wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Essigsäureethylester wurde die wässrige Phase abgetrennt und verworfen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand bei –20 °C aus Diethylether umkristallisiert. Man erhielt 1.81 g (3.71 mmol; 67%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 164 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.21 (s, 9 H, SiCH₃), 1.15–1.58 (m, 8 H, NCH₂CH₂CH, NCH₂CH₂CH₂CH), 1.75–1.86 und 2.71–2.83 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.14–2.21 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH), 2.38–2.48 (m, 1 H, C₆H₅CCH), 4.41–4.50 (m, 1 H, CHOH), 5.22 (s, 1 H, C₆H₅CHOH), 5.4 (br. s, 1 H, COH), 7.09–7.13 (m, 4 H, C₆H₄), 7.22–7.32 und 7.41–7.51 (m, 10 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –1.1 (SiCH₃), 23.8 (NCH₂CH₂CH₂CH), 25.7 (NCH₂CH₂CH), 25.8 (NCH₂CH₂CH), 39.5 (NCH₂CH₂CH₂CH), 44.1 (C₆H₅CCH), 53.3 (NCH₂CH₂CH), 54.5 (NCH₂CH₂CH), 58.7 (NCH₂CH₂CH₂CH), 73.5 (NCH₂CH₂CH₂CH), 79.2 (C₆H₅C), 125.1 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 125.6 (C-3/C-5, C₆H₅), 125.7 (C-3/C-5, C₆H₅), 126.42 (C-4, C₆H₅), 126.44 (C-4, C₆H₅), 128.1 (C-2/C-6, C₆H₅), 128.2 (C-2/C-6, C₆H₅), 133.2 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 138.4 (C-1 oder C-4, C₆H₄), 145.95 (C-1, C₆H₅), 146.04 (C-1, C₆H₅), 146.4 (C-1 oder C-4, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –4.4. — CI-MS (pos.); *m/z* (%) = 488 (100) [(M + H)⁺].

C₃₁H₄₁NO₂Si (487.8) Ber. C 76.34 H 8.47 N 2.87

Gef. C 76.0 H 8.2 N 2.9

rac-{1-[4-Hydroxy-4-(4-trimethylsilylphenyl)butyl]piperidin-4-yl}diphenylsilanol (*rac*-Disila-terfenadin, *rac*-17)

Zu einer Lösung von 1.31 g (5.23 mmol) **66** in 20 ml THF wurden bei –40 °C innerhalb von 5 min 1.59 g (15.7 mmol) Triethylamin und anschließend bei derselben Temperatur innerhalb von 1 min 570 mg (5.25 mmol) Chlorameisensäureethylester getropft. Die Mischung wurde innerhalb von 10 min auf –20 °C erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Hernach wurde bei –20 °C innerhalb von 1 min eine Lösung von 1.56 g (5.24 mmol) **47** in 5 ml THF zugetropft und die Reaktionsmischung sodann auf 20 °C erwärmt und 16 h bei dieser

Temperatur gerührt. Anschließend wurden 70 ml Diethylether und 16 ml Wasser zugegeben, und das resultierende Zweiphasengemisch wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen, und die organische Phase wurde nacheinander mit 16 ml 2 M Salzsäure und 16 ml gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff (bestehend aus Verbindung **71** (CI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) wurde anschließend in 20 ml THF gelöst und die resultierende Lösung bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von 400 mg (10.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml THF getropft. Die Mischung wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine Lösung von 2.35 g (11.2 mmol) Kaliumnatriumtartrat in 30 ml Wasser wurde vorsichtig bei 0 °C innerhalb von 30 min zugetropft, und die Mischung wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 40 ml Essigsäureethylester wurde die wässrige Phase abgetrennt und verworfen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand bei –20 °C aus Diethylether umkristallisiert. Man erhielt 840 mg (1.67 mmol; 32%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 80 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.21 (s, 9 H, SiCH₃), 1.01–1.12 (m, 1 H, SiCH), 1.28–1.57 (m, 8 H, NCH₂CH₂CH, NCH₂CH₂CH₂CH), 1.67–1.77 und 2.73–2.83 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.12–2.19 (m, 2 H, NCH₂CH₂CH₂CH) 4.42–4.48 (m, 1 H, CHOH), 5.4 (br. s, 1 H, COH), 6.53 (s, 1 H, SiOH), 7.24–7.28 (m, 4 H, C₆H₄), 7.32–7.43 und 7.54–7.59 (m, 10 H, SiC₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –1.2 (SiCH₃), 23.0 (SiCH), 23.8 (NCH₂CH₂CH₂CH), 25.5 (NCH₂CH₂CH), 25.6 (NCH₂CH₂CH), 39.9 (NCH₂CH₂CH₂CH), 54.6 (NCH₂CH₂CH), 55.9 (NCH₂CH₂CH), 59.3 (NCH₂CH₂CH₂CH), 73.4 (NCH₂CH₂CH₂CH), 125.1 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 127.71 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 127.73 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 129.46 (C-4, SiC₆H₅), 129.48 (C-4, SiC₆H₅), 133.1 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 134.30 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 134.32 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 135.8 (C-1, SiC₆H₅), 135.9 (C-1, SiC₆H₅), 138.3 (C-1 oder C-4, C₆H₄), 146.3 (C-1 oder C-4, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –4.2 (SiCH₃), –8.3 (SiO). — CI-MS (pos.); m/z (%) = 504 (100) [(M + H)⁺].

C ₃₀ H ₄₁ NO ₂ Si ₂ (503.8)	Ber. C 71.52	H 8.20	N 2.78
	Gef. C 71.0	H 8.0	N 2.9

Diphenyl(piperidin-4-yl)methanol (Azacyclonol, 18)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [103] ausgehend von **41** in 90%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [103]: 75%); Smp. 161 °C.

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

C ₁₈ H ₂₁ NO (267.4)	Ber. C 80.86	H 7.92	N 5.24
	Gef. C 80.7	H 7.8	N 5.2

(1-Methylpiperidin-4-yl)diphenylmethanol (N-Methylazacyclonol, 19)

Durch Reaktion von 10.0 g (74.8 mmol) **38** mit 2.10 g (86.4 mmol) Magnesiumspänen in 45 ml THF wurde eine Grignard-Lösung hergestellt (s. Darstellung von **44**), welche bei 20 °C innerhalb von 1 h zu einer Lösung von 13.6 g (74.6 mmol) **37** in 80 ml THF getropft wurde. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt und hernach mit 50 ml Diethylether sowie mit 20 ml 6 M Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der verbleibende Feststoff wurde mit 20 ml Wasser, 100 ml Diethylether und 30 ml 6 M wässriger Natriumhydroxid-Lösung versetzt, und es wurde intensiv gerührt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der feste Rückstand wurde bei -20 °C aus Dichlormethan umkristallisiert. Man erhielt 10.2 g (36.2 mmol; 49%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 132 °C.

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [103] angegebenen überein.

C ₁₉ H ₂₃ NO (281.4)	Ber. C 81.10	H 8.24	N 4.98
	Gef. C 80.7	H 7.5	N 5.2

Diphenyl(piperidin-4-yl)silanol (Sila-azacyclonol, 20)

Methode A (s. Schema 3.2): Eine Lösung von 450 mg (1.51 mmol) **47** in 12 ml Aceton/Wasser (5:1 (v/v)) wurde 5 Tage bei 20 °C stehen gelassen. Anschließend wurde der entstandene Feststoff durch Filtration isoliert, mit 5 ml Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 390 mg (1.38 mmol; 91%) eines farblosen kristallinen Feststoffs;

Smp. 213 °C (Zers.) — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/(\text{DCI in D}_2\text{O (37\%)})$ (50:1 (v/v))): $\delta = 1.35\text{--}1.48$ (m, 1 H, SiCH), 1.49–1.72 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 2.69–2.82 und 3.10–3.18 (m, 4 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 7.29–7.41 und 7.50–7.57 (m, 10 H, SiC_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/(\text{DCI in D}_2\text{O (37\%)})$ (50:1 (v/v))): $\delta = 21.1$ (SiCH), 23.2 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 44.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 128.4 (C-3/C-5, SiC_6H_5), 130.2 (C-4, SiC_6H_5), 134.5 (C-2/C-6, SiC_6H_5), 136.0 (C-1, SiC_6H_5). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/(\text{DCI in D}_2\text{O (37\%)})$ (50:1 (v/v))): $\delta = -10.8$. — CI-MS (pos.), m/z (%) = 284 (30) $[(\text{M} + \text{H})^+]$, 206 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (283.4) Ber. C 72.04 H 7.47 N 4.94

Gef. C 71.8 H 7.5 N 4.9

Methode B (s. Schema 3.3): Zu einer Lösung von 1.45 g (4.06 mmol) **48** in 50 ml Ethanol wurde eine Lösung von 7.25 g (129 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Wasser gegeben, und das resultierende Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Durch Zugabe von 6 M Salzsäure (ca. 15 ml) wurde ein pH-Wert von 8 eingestellt, der gebildete Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt und die überstehende Lösung verworfen. Nach dem Trocknen des Niederschlags im Vakuum erhielt man 867 mg (3.06 mmol; 75%) eines farblosen Feststoffs.

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit denen des nach Methode A gewonnenen Produkts überein.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (283.4) Ber. C 72.04 H 7.47 N 4.94

Gef. C 71.7 H 7.6 N 4.5

(1-Methylpiperidin-4-yl)diphenylsilanol (N-Methyl-sila-azacyclonol, 21)

Eine Lösung von 1.00 g (3.21 mmol) **51** in 12 ml Aceton/3 M Salzsäure (5:1 (v/v)) wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurden 20 ml Diethylether und 20 ml einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen und die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff wurde bei –20 °C aus Dichlormethan umkristallisiert (Kristallisation von $\mathbf{21} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, Kristallstrukturanalyse). Um das in den Kristallen enthaltene Lösungsmittel zu entfernen, wurde das Solvat im Vakuum „getrocknet“. Man erhielt 816 mg (2.74 mmol; 85%) eines farblosen Feststoffs; Smp. 128 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.99\text{--}1.12$ (m, 1 H, SiCH), 1.50–1.83 und 2.75–2.85 (m, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 2.08 (s, 3 H, NCH_3), 6.2 (br. s, 1 H,

SiOH), 7.21–7.32 und 7.46–7.55 (m, 10 H, SiC₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.0 (SiCH), 26.7 (NCH₂CH₂CH), 47.2 (NCH₃), 57.8 (NCH₂CH₂CH), 128.5 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 130.2 (C-4, C₆H₅), 135.0 (C-2/C-6, C₆H₅), 137.3 (C-1, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.7. — GC/EI-MS (pos.), t_R = 17.93 min (A), m/z (%) = 297 (4) [M⁺], 190 (100).

C₁₈H₂₃NOSi (297.5) Ber. C 72.68 H 7.79 N 4.71

Gef. C 72.5 H 7.7 N 4.7

2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propan-1-ol (Majantol, 22)

Zu einer Suspension von 1.33 g (35.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 15 ml Diethylether wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min eine Lösung von 3.38 g (17.6 mmol) **89** in 34 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei 0 °C zu einer Mischung aus 90 ml 2 M Salzsäure und 40 ml Diethylether gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 30 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase wurde mit der Extraktionslösung vereinigt, und die resultierende Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 87 °C, 0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.78 g (15.6 mmol; 89%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (s, 6 H, CCH₃), 1.46 (s, 1 H, OH), 2.31 (s, 3 H, CCH₃), 2.52 (s, 2 H, CCH₂C), 3.30 (s, 2 H, CCH₂O) 6.93–7.01 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6, C₆H₄), 7.11–7.17 (m, 1 H, H-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (CCH₃), 24.0 (CCH₃), 36.4 (CC₄), 44.6 (CCH₂C), 71.2 (CCH₂O), 126.7 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 127.5 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 127.7 (C-5, C₆H₄), 131.2 (C-2, C₆H₄), 137.3 (C-1 oder C-3, C₆H₄), 138.7 (C-1 oder C-3, C₆H₄). — GC/EI-MS (pos.); t_R = 9.07 min (A); m/z (%) = 178 (9) [M⁺], 106 (100).

C₁₂H₁₈O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18

Gef. C 80.8 H 10.0

(Hydroxymethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)silan (Sila-majantol, 23)

Zu einer Suspension von 980 mg (25.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 11 ml Diethylether wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min eine Lösung von 3.07 g (13.0 mmol) **93** in 25 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt und anschließend

bei 0 °C zu einer Mischung aus 70 ml 2 M Salzsäure und 30 ml Diethylether gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 20 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase wurde mit der Extraktionslösung vereinigt, und die resultierende Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 100 °C/0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.29 g (11.8 mmol; 91%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 (s, 6 H, SiCH₃), 1.07 (s, 1 H, OH), 2.14 (s, 2 H, SiCH₂C), 2.30 (s, 3 H, CCH₃), 3.38 (s, 2 H, SiCH₂O), 6.83–6.91 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6, C₆H₄), 7.09–7.14 (m, 1 H, H-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -5.3 (SiCH₃), 21.4 (CCH₃), 23.5 (SiCH₂C), 54.7 (SiCH₂O), 124.9 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 125.0 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 128.2 (C-5, C₆H₄), 128.8 (C-2, C₆H₄), 137.8 (C-1 oder C-3, C₆H₄), 139.5 (C-1 oder C-3, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -0.1. — GC/EI-MS (pos.), t_R = 9.74 min (A), m/z (%) = 194 (4) [M⁺], 89 (100).

C ₁₁ H ₁₈ OSi (194.3)	Ber. C 67.98 H 9.34
	Gef. C 67.6 H 9.3

(Hydroxymethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)german (Germa-majantol, 24)

Zu einer Suspension von 750 mg (19.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml Diethylether wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min eine Lösung von 2.30 g (8.19 mmol) **98** in 20 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei 0 °C zu einer Mischung aus 40 ml 2 M Salzsäure und 20 ml Diethylether gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 10 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase wurde mit der Extraktionslösung vereinigt, und die resultierende Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C/0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.69 g (7.07 mmol; 86%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.14 (s, 6 H, GeCH₃), 1.10 (s, 1 H, OH), 2.26 (s, 2 H, GeCH₂C), 2.28 (s, 3 H, CCH₃), 3.60 (s, 2 H, GeCH₂O), 6.81–6.88 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6, C₆H₄), 7.07–7.12 (m, 1 H, H-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -5.6 (GeCH₃), 21.4 (CCH₃), 23.4 (GeCH₂C), 55.9 (GeCH₂O), 124.6 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 124.9 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 128.3 (C-5, C₆H₄), 128.4

10.1.1; Injektionsvolumen, 70 μl einer Lösung von 280 mg (1.47 mmol) *rac*-**25** in 4.0 ml Acetonitril; Probenschleife, 200 μl ; Flussrate, 1.0 ml/min; Lösungsmittel, Acetonitril (100%). Die erhaltenen Fraktionen ((+)-**25**, erste Fraktion (3.2–4.3 min); (–)-**25**, zweite Fraktion (5.6–7.7 min) wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und die verbleibenden enantiomerenreinen Produkte schließlich einer Kugelrohrdestillation (55 °C/0.01 mbar) unterworfen. Ausbeuten: (+)-**25**, 127 mg (667 μmol ; 91%); (–)-**25**, 93 mg (489 μmol ; 66%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten der Produkte stimmten mit den für *rac*-**25** angegebenen überein.

Spezifische Drehungen (Methanol, $c = 1.00$): (+)-**25**: $[\alpha]_{365}^{20} = +47.1$, $[\alpha]_{405}^{20} = +24.8$, $[\alpha]_{435}^{20} = +12.6$, $[\alpha]_{546}^{20} = +10.8$, $[\alpha]_{589}^{20} = +10.2$. (–)-**25**: $[\alpha]_{365}^{20} = -47.1$, $[\alpha]_{405}^{20} = -24.8$, $[\alpha]_{435}^{20} = -12.6$, $[\alpha]_{546}^{20} = -10.8$, $[\alpha]_{589}^{20} = -10.2$.

(+)- 25 : $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (190.3)	Ber. C 82.06	H 9.53
	Gef. C 81.5	H 9.9
(–)- 25 : $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (190.3)	Ber. C 82.06	H 9.53
	Gef. C 82.4	H 9.9

rac-(Hydroxymethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan (*rac*-**26**)

Zu einer Suspension von 790 mg (20.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Diethylether wurde bei –30 °C innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 2.46 g (9.90 mmol) *rac*-**104** in 30 ml Diethylether getropft. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 20 °C gerührt und dann bei 0 °C vorsichtig mit einer Mischung aus 30 ml 2 M Salzsäure und 20 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase und die Extraktionslösungen wurden vereinigt, und die resultierende Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 80 °C/0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.70 g (8.24 mmol; 83%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.10$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.0 (br. s, 1 H, OH), 2.20 (δ_{A}) und 2.23 (δ_{B}) (2 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$, $^2J_{\text{AB}} = 14.0$ Hz), 2.29 (s, 3 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 3.42 (s, 2 H, CH_2O), 5.79 (δ_{A}), 6.08 (δ_{M}), und 6.11 (δ_{X}) (3 H, $\text{CH}_\text{X}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M}$, $^3J_{\text{AX}} = 20.9$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = 3.1$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = 14.9$ Hz), 6.82–6.91 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6, C_6H_4), 7.05–7.13 (m, 1 H, H-5, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.2$ (SiCH_3), 21.4 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 22.2 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 53.5 (CH_2O), 125.1 (C-4 oder C-6, C_6H_4), 125.2

(C-4 oder C-6, C₆H₄), 128.2 (C-5, C₆H₄), 129.0 (C-2, C₆H₄), 134.5 (CH=CH₂), 134.7 (CH=CH₂), 137.9 (C-1 oder C-3, C₆H₄), 138.9 (C-1 oder C-3, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -8.6. — GC/EI-MS (pos.), t_R = 9.74 min (A), m/z (%) = 206 (2) [M⁺], 101 (100).

C₁₂H₁₈OSi (206.4) Ber. C 69.84 H 8.79
 Gef. C 69.8 H 8.8

(+)-(Hydroxymethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan ((+)-26) und (-)-(Hydroxymethyl)-methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan ((-)-26)

Die Isolierung der enantiomerenreinen Verbindungen (+)-**26** und (-)-**26** erfolgte durch Auftrennung von *rac*-**26** mittels präparativer Flüssigkeitschromatographie (HPLC) an chiraler stationärer Phase. Die Bedingungen waren dabei die folgenden: Geräte und Säule, s. Kap. 10.1.1; Injektionsvolumen, 17 µl einer Lösung von 80 mg (388 µmol) *rac*-**26** in 1.0 ml Acetonitril; Probenschleife, 20 µl; Flussrate, 1.0 ml/min; Lösungsmittel, Acetonitril (100%). Die erhaltenen Fraktionen ((+)-**26**, erste Fraktion (2.1–2.6 min); (-)-**26**, zweite Fraktion (2.8–3.5 min)) wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und die verbleibenden enantiomerenreinen Produkte schließlich einer Kugelrohrdestillation (80 °C/0.01 mbar) unterworfen. Ausbeuten: (+)-**26**, 39 mg (198 µmol; 98%); (-)-**26**, 31 mg (150 µmol; 78%).

Die spektroskopischen und physikalischen Daten der Produkte stimmten mit den für *rac*-**26** angegebenen überein.

Spezifische Drehungen (Methanol, c = 1.00): (+)-**26**: [α]₃₆₅²⁰ = +2.8, [α]₄₀₅²⁰ = +1.0, [α]₄₃₅²⁰ = +0.5, [α]₅₄₆²⁰ = +0.4, [α]₅₈₉²⁰ = +0.3. (-)-**26**: [α]₃₆₅²⁰ = -2.8, [α]₄₀₅²⁰ = -1.0, [α]₄₃₅²⁰ = -0.5, [α]₅₄₆²⁰ = -0.4, [α]₅₈₉²⁰ = -0.3.

(+)-**26**: C₁₂H₁₈OSi (206.4) Ber. C 69.84 H 8.79
 Gef. C 69.8 H 8.7

(-)-**26**: C₁₂H₁₈OSi (206.4) Ber. C 69.84 H 8.79
 Gef. C 69.7 H 8.8

rac-3,7-Dimethylocta-1,6-dien-3-ol (rac-Linalool, rac-27)

Zu einer Lösung von 13.5 g (107 mmol) **105** in 50 ml Diethylether wurden bei 0 °C innerhalb von 45 min 65 ml einer 1.7 M Lösung von Vinylmagnesiumchlorid in THF (111 mmol CH₂=CHMgCl) getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C erwärmt, weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit 20 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase und die Extraktionslösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 11.6 mg (75.2 mmol, 70%) einer farblosen Flüssigkeit.

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [122] angegebenen überein.

C ₁₀ H ₁₈ O (154.3)	Ber. C 77.87 H 11.76
	Gef. C 77.7 H 11.8

rac-Methyl(4-methylpent-3-en-1-yl)vinylsilanol (rac-Sila-linalool, rac-28)

Zu einer Lösung von 2.00 g (13.0 mmol) *rac*-**111** in 10 ml *tert*-Butanol wurden bei 20 °C innerhalb von 10 min unter Rühren portionsweise 1.60 g (28.5 mmol) Kaliumhydroxid gegeben. Es wurde solange bei 20 °C weiter gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (ca. 1.5 h). Der verbleibende Feststoff wurde durch Dekantieren abgetrennt und verworfen, und die resultierende Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren in ein Gemisch aus 60 ml Diethylether und 4 ml 1 M Salzsäure getropft. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen und die organische Phase zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 60 °C/0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.03 g (11.9 mmol; 92%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.19 (s, 3 H, SiCH₃), 0.70–0.73 (m, 2 H, SiCH₂C), 1.57–1.59 (m, 3 H, CCH₃), 1.65–1.67 (m, 3 H, CCH₃), 2.04–2.10 (m, 3 H, CHCH₂C und SiOH), 5.10–5.15 (m, 1 H, C=CH), 5.79 (δ_A), 6.00 (δ_M), und 6.11 (δ_X) (CH_X=CH_AH_M, ³J_{AX} = 20.6 Hz, ²J_{AM} = 3.6 Hz, ³J_{MX} = 14.9 Hz). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -1.9 (SiCH₃), 16.6 (SiCH₂C), 17.6 (CCH₃), 21.3 (CHCH₂C), 25.6 (CCH₃), 127.3 (C=CH), 130.5 (C=CH), 132.9 (SiCH=CH₂), 137.7 (SiCH=CH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 6.3. — GC/EI-MS (pos.); t_R = 5.612 min (B); m/z (%) = 170 (2) [M⁺], 87 (100).

C₉H₁₈OSi (170.3) Ber. C 63.47 H 10.65
 Gef. C 63.2 H 10.5

rac-3-(Hydroxydimethylsilyl)alanin (*rac*-**31**)

s. Hydrolyse von *rac*-**34**.

rac-3-[Dihydroxy(methyl)silyl]alanin (*rac*-**32**)

s. Hydrolyse von *rac*-**35**.

rac-3-(Dimethylphenylsilyl)alaninethylester (*rac*-**34**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [101] ausgehend von **115** und **120** in 60%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [101]: 64%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

C₁₃H₂₁NO₂Si (251.4) Ber. C 62.11 H 8.42 N 5.57
 Gef. C 62.5 H 8.3 N 5.5

Hydrolyse von rac-**34** (→ *rac*-3-(Hydroxydimethylsilyl)alanin (*rac*-**31**))

Diese Verbindung wurde in Analogie zu Lit. [101] hergestellt: Eine Lösung von 1.00 g (3.98 mmol) *rac*-**34** in 10 ml 6 M Salzsäure wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 5 ml Ethanol und 4 ml Propylenoxid versetzt und das resultierende Gemisch sodann 10 min unter Rückfluss erhitzt. Der sich bildende Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Ethanol und danach zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Man erhielt 422 mg (2.59 mmol; 65%) eines farblosen Feststoffs (Lit. [101]: 70%).

Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [101] angegebenen überein. — ¹³C-VACP/MAS-NMR ($\nu_{\text{rot}} = 5$ kHz): $\delta = 2.6$ (SiCH₃), 22.2 (SiCH₂CH), 51.8 (SiCH₂CH), 176.6 (C=O). — ²⁹Si-MAS-NMR ($\nu_{\text{rot}} = 5$ kHz): $\delta = 14.4$.

C₅H₁₃NO₃Si (163.2) Ber. C 36.79 H 8.03 N 8.58
 Gef. C 36.9 H 7.3 N 8.7

Hydrolyse von rac-34 in Gegenwart von Kieselgel

Eine Mischung von 440 mg (1.75 mmol) *rac-34*, 1.14 g Kieselgel (J. T. Baker, 7024-01) und 10 ml 6 M Salzsäure wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 5 ml Ethanol und 5 ml Propylenoxid versetzt und das resultierende Gemisch sodann 10 min unter Rückfluss erhitzt. Der verbleibende Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Wasser, danach zweimal mit je 5 ml Ethanol und schließlich mit 10 ml Diethylether gewaschen. Man erhielt 902 mg eines farblosen Feststoffs. — ¹³C-VACP/MAS-NMR ($\nu_{\text{rot}} = 5$ kHz): $\delta = -1.6$ (SiCH₃), 21.3 (SiCH₂CH), 53.0 (SiCH₂CH), 174.9 (C=O). — ²⁹Si-MAS-NMR ($\nu_{\text{rot}} = 5$ kHz): $\delta = 11.3$.

rac-3-(Methyldiphenylsilyl)alaninethylester (rac-35)

Zu einer Lösung von 3.44 g (20.2 mmol) **115** in 80 ml THF wurden bei -70 °C innerhalb von 30 min unter Rühren 12.6 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (20.2 mmol *n*-BuLi) getropft, und es wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde bei -70 °C innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 5.00 g (20.3 mmol) **122** in 15 ml THF getropft, und diese Mischung wurde innerhalb von 6 h auf 20 °C erwärmt und weitere 11 h bei 20 °C gerührt. Erneut wurde die Reaktionslösung auf -70 °C gekühlt, und bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 30 min unter Rühren 12.6 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (20.2 mmol *n*-BuLi) zugetropft, und es wurde weitere 30 min bei -70 °C gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde nun erneut bei -70 °C innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 5.00 g (20.3 mmol) **122** in 15 ml THF getropft. Wieder wurde diese Mischung innerhalb von 6 h auf 20 °C erwärmt und weitere 11 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde anschließend mit 60 ml Diethylether und 60 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase wurde mit den Extraktionslösungen vereinigt, die resultierende Lösung über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nicht umgesetzte Reste der Edukte **115** und **122** wurden durch Kugelrohrdestillation entfernt. Der Destillationsrückstand (bestehend aus *rac-127* und **130** (EI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) wurde in 50 ml Ethanol gelöst, die resultierende Lösung mit 80 ml 3 M Salzsäure versetzt und das Gemisch sodann 1 h bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 70 ml Dichlormethan gelöst. Die resultierende Lösung

wurde mit 30 ml gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 200 °C/0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 3.83 g (12.2 mmol; 30%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.67 (s, 3 H, SiCH₃), 1.16 (δ_X), 3.86 (δ_A) und 4.01 (δ_B) (OCH_ACH_BCH_X₃, ²J_{AB} = 10.8 Hz, ³J_{AX} = 7.1 Hz, ³J_{BX} = 7.2 Hz), 1.42 (δ_A), 1.66 (δ_B) und 3.54 (δ_X) (SiCH_AH_BCH_X, ²J_{AB} = 14.8 Hz, ³J_{AX} = 9.0 Hz, ³J_{BX} = 6.1 Hz), 1.56 (br. s, 2 H, NH₂), 7.33–7.39 (m, 6 H, H-3, H-4, H-5, C₆H₅), 7.51–7.58 (m, 4 H, H-2, H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -3.7 (SiCH₃), 14.0 (OCH₂CH₃), 21.0 (SiCH₂CH), 51.7 (SiCH₂CH), 60.7 (OCH₂CH₃), 127.8 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 128.1 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 129.20 (C-4, SiC₆H₅), 129.24 (C-4, SiC₆H₅), 134.4 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 134.5 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 136.3 (C-1, SiC₆H₅), 136.9 (C-1, SiC₆H₅), 176.9 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -8.2. — GC/EI-MS (pos.), t_R = 17.49 min (A), m/z (%) = 197 (100).

C₁₈H₂₃NO₂Si (313.5) Ber. C 68.97 H 7.40 N 4.47

Gef. C 68.8 H 7.5 N 4.5

Hydrolyse von rac-35 (→ rac-3-[Dihydroxy(methyl)silyl]alanin (rac-32))

Eine Lösung von 957 mg (3.05 mmol) *rac-35* in 10 ml 6 M Salzsäure wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 5 ml Ethanol und 4 ml Propylenoxid versetzt und das resultierende Gemisch sodann 10 min unter Rückfluss erhitzt. Der sich bildende Niederschlag wurde durch Zentrifugation abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Ethanol und danach zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Man erhielt 418 mg (2.53 mmol; 83%) eines farblosen Feststoffs. — ¹H-NMR (300.1 MHz, D₂O): δ = 0.13 (s, 3 H, SiCH₃), 1.02–1.26 (m, 2 H, SiCH₂CH), 3.74–3.80 (m, 1 H, SiCH₂CH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, D₂O): δ = 0.0 (SiCH₃), 21.0 (SiCH₂CH), 54.2 (SiCH₂CH), 177.8 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, D₂O): δ = -14.8. — ¹³C-VACP/MAS-NMR (ν_{rot} = 5 kHz): δ = 0.9 (SiCH₃), 20.4 (SiCH₂CH), 52.0 (SiCH₂CH), 175.3 (C=O). — ²⁹Si-MAS-NMR (ν_{rot} = 5 kHz): δ = -23.9.

C₄H₁₁NO₄Si (165.2) Ber. C 29.08 H 6.7 N 8.48

Gef. C 30.0 H 6.1 N 7.8

Hydrolyse von rac-35 in Gegenwart von Kieselgel

Eine Mischung von 550 mg (1.75 mmol) **rac-35**, 1.14 g Kieselgel (J. T. Baker, 7024-01) und 10 ml 6 M Salzsäure wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 6 ml Ethanol und 5 ml Propylenoxid versetzt und das resultierende Gemisch sodann 10 min unter Rückfluss erhitzt. Der verbleibende Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt und zweimal mit je 10 ml Wasser, danach zweimal mit je 5 ml Ethanol und schließlich mit 10 ml Diethylether gewaschen. Man erhielt 1.29 g eines farblosen Feststoffs. — ¹³C-VACP/MAS-NMR ($\nu_{\text{rot}} = 5$ kHz): $\delta = -0.1$ (SiCH₃), 20.1 (SiCH₂CH), 52.6 (SiCH₂CH), 175.3 (C=O). — ²⁹Si-MAS-NMR ($\nu_{\text{rot}} = 5$ kHz): $\delta = -22.1$.

rac-3-(Triphenylsilyl)alaninethylester (rac-36)

Zu einer Lösung von 3.44 g (20.2 mmol) **115** in 80 ml THF wurden bei -10 °C innerhalb von 10 min unter Rühren 12.6 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (20.2 mmol *n*-BuLi) getropft, und es wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde bei -70 °C innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 6.25 g (20.2 mmol) **124** in 15 ml THF getropft, und diese Mischung wurde innerhalb von 6 h auf 20 °C erwärmt und weitere 11 h bei 20 °C gerührt. Erneut wurde die Reaktionslösung auf -70 °C gekühlt, und bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 30 min unter Rühren 12.6 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (20.2 mmol *n*-BuLi) zugetropft, und es wurde weitere 30 min bei -70 °C gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde nun erneut bei -70 °C innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 6.25 g (20.2 mmol) **124** in 20 ml THF getropft. Wieder wurde diese Mischung innerhalb von 6 h auf 20 °C erwärmt und weitere 11 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde anschließend mit 60 ml Diethylether und 120 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase wurde mit den Extraktionslösungen vereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nicht umgesetzte Reste der Edukte **115** und **124** wurden durch Kugelrohrdestillation entfernt. Der Destillationsrückstand (bestehend aus *rac*-**128** und **131** (EI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) wurde in 40 ml Ethanol gelöst, die resultierende Lösung mit 40 ml 3 M Salzsäure versetzt und das Gemisch sodann 1 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 34 ml Dichlormethan gelöst. Die resultierende Lösung wurde zweimal mit je 15 ml gesättigter

wässriger Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 240 °C/0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.32 g (3.51 mmol; 9%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, 300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 (δ_X), 3.78 (δ_A) und 3.97 (δ_B) (OCH_ACH_BCH_X₃, ²J_{AB} = 10.8 Hz, ³J_{AX} = 7.1 Hz, ³J_{BX} = 7.1 Hz), 1.67 (br. s, 2 H, NH₂), 1.73 (δ_A), 1.96 (δ_B) und 3.62 (δ_X) (SiCH_AH_BCH_X, ²J_{AB} = 14.9 Hz, ³J_{AX} = 9.0 Hz, ³J_{BX} = 6.0 Hz), 7.30–7.39 (m, 6 H, H-3, H-4, H-5, C₆H₅), 7.54–7.58 (m, 4 H, H-2, H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, 75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (OCH₂CH₃), 20.2 (SiCH₂CH), 51.5 (SiCH₂CH), 60.8 (OCH₂CH₃), 127.9 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 129.5 (C-4, SiC₆H₅), 134.5 (C-1, SiC₆H₅), 135.8 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 176.7 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, 59.6 MHz, CDCl₃): δ = -11.8. — GC/EI-MS (pos.), t_R = 21.23 min (A), m/z (%) = 259 (100).

C ₂₃ H ₂₅ NO ₂ Si (375.5)	Ber. C 73.56	H 6.71	N 3.73
	Gef. C 73.7	H 6.4	N 3.8

Benzophenon (37)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Riedel deHæn).

4-Chlor-1-methylpiperidin (38)

Eine Lösung von 50.0 g (294 mmol) **39** in 175 ml Wasser wurde bei 20 °C innerhalb von 10 min unter Rühren mit 81.2 g (588 mmol) Kaliumcarbonat versetzt und das resultierende Gemisch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde dreimal mit je 75 ml Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde verworfen, die organische Phase und die Extraktionslösungen wurden vereinigt, und die resultierende Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 33.5 g (251 mmol; 85%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 163 °C/1 bar.

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [123] angegebenen überein.

Auf eine elementaranalytische Charakterisierung wurde verzichtet.

4-Chlor-1-methylpiperidiniumchlorid (39)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

[1-(Ethoxycarbonyl)piperidin-4-yl]diphenylmethanol (41)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [103] ausgehend von **19** in 68%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [103]: 70%).

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

C ₂₁ H ₂₅ NO ₃ (339.4)	Ber. C 74.31	H 7.42	N 4.13
	Gef. C 74.1	H 7.4	N 4.2

Dichlordiphenylsilan (42)

Diese Verbindung stand in der Arbeitsgruppe zur Verfügung.

Difluordiphenylsilan (43)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [104] ausgehend von **42** in 80%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [104]: 82%). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

C ₁₂ H ₁₀ F ₂ Si (220.3)	Ber. C 65.43	H 4.58
	Gef. C 65.0	H 4.6

Fluor(1-methylpiperidin-4-yl)diphenylsilan (44)

Ein Gemisch aus 2.84 g (117 mmol) Magnesiumspänen und 500 mg (3.94 mmol) Iod wurde 30 min auf 80 °C erwärmt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit 4 ml THF überschichtet. Zu diesem Gemisch wurden 1.00 g (7.48 mmol) **38** getropft. Es wurde solange erwärmt, bis das Lösungsmittel siedete und eine leichte Trübung der Mischung erkennbar war. Anschließend wurde eine Lösung von 12.3 g (92.1 mmol) **38** in 40 ml THF so zugetropft, dass das Lösungsmittel ständig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung noch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die so erhaltene Suspension wurde nach Abkühlen auf 20 °C innerhalb von 1 h zu einer Lösung von 22.0 g (99.9 mmol) **43** in 200 ml

THF getropft, und das resultierende Gemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt und dann mit 200 ml *n*-Pentan versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 195 °C, 0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 19.3 g (64.4 mmol; 65%) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.15–1.28 (m, 1 H, SiCH), 1.55–1.76 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 1.80–1.92 und 2.78–2.86 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.18 (s, 3 H, NCH₃), 7.29–7.41 und 7.53–7.58 (m, 10 H, SiC₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.1 (d, ²J_{CF} = 14.2 Hz, SiCH), 25.7 (NCH₂CH₂CH), 46.7 (NCH₃), 57.0 (NCH₂CH₂CH), 128.0 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 130.6 (C-4, SiC₆H₅), 132.1 (d, ²J_{CF} = 15.3 Hz, C-1, SiC₆H₅), 134.4 (d, ³J_{CF} = 2.2 Hz, C-2/C-6, SiC₆H₅). — ¹⁹F-NMR (282.4 MHz, CDCl₃): δ = -177.7. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 4.3 (d, ¹J_{SiF} = 288.3 Hz). — GC/EI-MS (pos.), *t*_R = 16.46 min (A), *m/z* (%) = 299 (11) [M⁺], 57 (100).

C ₁₈ H ₂₂ FNSi (299.5)	Ber. C 72.20	H 7.40	N 4.68
	Gef. C 72.5	H 7.4	N 4.6

4-(Fluordiphenysilyl)piperidiniumchlorid (46)

Zu einer Lösung von 15.0 g (50.1 mmol) **44** in 75 ml Dichlormethan wurden bei 0 °C innerhalb von 10 min 14.3 g (100 mmol) Chlorameisensäure-1-chlorethylester getropft. Das resultierende Gemisch wurde noch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend weitere 1.5 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 50 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene ölige Niederschlag (bestehend aus nicht umgesetztem Edukt **44** (GC/EI-MS-Analyse)) wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und verworfen, und die überstehende Lösung wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der viskose Rückstand (bestehend aus dem Carbamat **45** (GC/EI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) wurde in 40 ml Methanol aufgenommen und die resultierende Lösung 1 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende feste Rückstand bei -20 °C aus Methanol umkristallisiert. Man erhielt 9.34 g (29.0 mmol; 58%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 211 °C (Zers.). — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.35–1.51 (m, 1 H, SiCH), 1.85–2.09 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.72–2.88 und 3.35–3.45 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 7.32–7.50 und 7.55–7.61 (m, 10 H, SiC₆H₅), 9.3 (br. s, 1 H, NH), 9.6 (br. s, 1 H, NH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.6 (d, ²J_{CF} = 14.9 Hz, SiCH), 22.7 (NCH₂CH₂CH), 44.7 (NCH₂CH₂CH), 128.4 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 130.6 (d, ²J_{CF} = 14.9 Hz, C-1, SiC₆H₅), 131.1 (C-4,

SiC₆H₅), 134.1 (d, ³J_{CF} = 2.2 Hz, C-2/C-6, SiC₆H₅). — ¹⁹F-NMR (282.4 MHz, CDCl₃): δ = –178.2. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 3.2 (d, ¹J_{SiF} = 287.7 Hz). — CI-MS (pos.): m/z = 286 (40) [M_{Kation}⁺], 208 (100).

C₁₇H₂₁ClFNSi (321.9) Ber. C 63.43 H 6.58 N 4.35
 Gef. C 63.3 H 6.6 N 4.2

Methoxydiphenyl(piperidin-4-yl)silan (47)

Methode A (s. Schema 3.2): Zu einer Lösung von Natriummethanolat in Methanol [hergestellt aus 1.91 g (83.1 mmol) Natrium und 45 ml Methanol] wurde innerhalb von 30 min bei 20 °C eine Lösung von 13.4 g (41.6 mmol) **46** in 100 ml Methanol getropft. Das resultierende Gemisch wurde 1 h bei 20 °C gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend mit 100 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 25 ml Diethylether gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, und die resultierende Lösung wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende ölige Rückstand begann nach einem Tag zu kristallisieren, und man erhielt 10.2 g (34.3 mmol; 82%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 38 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.32–1.54 und 1.65–1.74 (m, 5 H, SiCH, NCH₂CH₂CH), 1.8 (br. s, 1 H, NH), 2.55–2.65 und 2.97–3.05 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 3.49 (s, 3 H, OCH₃), 7.31–7.45 und 7.55–7.61 (m, 10 H, SiC₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 23.2 (SiCH), 27.0 (NCH₂CH₂CH), 48.1 (NCH₂CH₂CH), 51.6 (OCH₃) 127.7 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 129.9 (C-4, SiC₆H₅), 133.0 (C-1, SiC₆H₅), 135.1 (C-2/C-6, SiC₆H₅). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –4.2. — GC/EI-MS (pos.), t_R = 17.50 min (A), m/z (%) = 297 (13) [M⁺], 213 (100).

C₁₈H₂₃NOSi (297.5) Ber. C 72.68 H 7.79 N 4.71
 Gef. C 72.5 H 7.8 N 4.7

Methode B (s. Schema 3.5): Zu einer Lösung von Natriummethanolat in Methanol [hergestellt aus 1.38 g (60.0 mmol) Natrium und 25 ml Methanol] wurde innerhalb von 30 min bei 20 °C eine Lösung von 10.0 g (29.9 mmol) **53** in 40 ml Methanol getropft. Das resultierende Gemisch wurde 1 h bei 20 °C gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand anschließend mit 70 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen.

Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, und die resultierende Lösung wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 8.27 g (27.8 mmol; 93%) einer farblosen viskosen Flüssigkeit, die jedoch nicht wie im Falle von Methode A kristallisierte, doch genügend rein war, um für weitere Umsetzungen verwendet zu werden.

Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des nach Methode A gewonnenen Produkts überein.

$C_{18}H_{23}NOSi$ (297.5)	Ber. C 72.68	H 7.79	N 4.71
	Gef. C 71.9	H 7.5	N 4.4

[1-(Ethoxycarbonyl)piperidin-4-yl]fluordiphenylsilan (48)

Zu einer Lösung von 4.50 g (15.0 mmol) **44** in 100 ml Dichlormethan wurden bei 0 °C innerhalb von 10 min 3.30 g (30.4 mmol) Chlorameisensäureethylester getropft. Das resultierende Gemisch wurde noch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend weitere 1.5 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 60 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene ölige Niederschlag (bestehend aus nicht umgesetztem Edukt **44** (GC/EI-MS-Analyse)) wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und verworfen und die überstehende Lösung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 230 °C/0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 3.75 g (10.5 mmol; 70%) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.21 (δ_A) und 4.07 (δ_X) (CH_3CH_2O , $^3J_{AX} = 7.2$ Hz), 1.45–1.59 und 1.70–1.81 (m, 5 H, SiCH und NCH_2CH_2CH), 2.65–2.82 und 4.10–4.21 (m, 4 H, NCH_2CH_2CH), 7.36–7.50 und 7.56–7.62 (m, 10 H, SiC_6H_5). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.6 (OCH_2CH_3), 22.9 (d, $^2J_{CF} = 14.2$ Hz, SiCH), 25.4 (NCH_2CH_2CH), 45.2 (NCH_2CH_2CH), 61.1 (OCH_2CH_3), 128.1 (C-3/C-5, SiC_6H_5), 130.7 (C-4, SiC_6H_5), 131.7 (d, $^2J_{CF} = 15.6$ Hz, C-1, SiC_6H_5), 134.3 (d, $^3J_{CF} = 2.2$ Hz, C-2/C-6, SiC_6H_5), 155.4 (C=O). — ^{19}F -NMR (282.4 MHz, $CDCl_3$): δ = -178.4. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.6 (d, $^1J_{SiF} = 287.3$ Hz). — GC/EI-MS (pos.), t_R = 21.88 min (A), m/z (%) = 357 (4) [M^+], 201 (100).

$C_{20}H_{24}FNO_2Si$ (357.5)	Ber. C 67.19	H 6.77	N 3.92
	Gef. C 66.7	H 6.7	N 3.8

[1-(Ethoxycarbonyl)piperidin-4-yl]diphenylsilanol (49)

Zu einer Lösung von 1.00 g (2.80 mmol) **48** in 50 ml Ethanol wurde eine Lösung von 5.00 g (89.1 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Wasser gegeben, und das resultierende Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Durch Zugabe von 6 M Salzsäure (ca. 10 ml) wurde ein pH-Wert von 8 eingestellt und der gebildete Niederschlag durch Zugabe von 50 ml Diethylether wieder gelöst. Nach langsamem Verdampfen der etherischen Phase durch Stehenlassen des Zweiphasensystems an der Luft wurde der resultierende Feststoff durch Abdekantieren vom restlichen Lösungsmittel befreit, zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 630 mg (1.77 mmol; 63%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (δ_X) und 4.04 (δ_A) (OCH_{A2}CH_{X3}, ³J_{AX} = 5.3 Hz), 1.35–1.52 und 1.68–1.76 (m, 5 H, SiCH und NCH₂CH₂CH), 2.60–2.75 und 4.03–4.21 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.79 (br. s, 1 H, SiOH), 7.32–7.45 und 7.56–7.63 (m, 10 H, SiC₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.6 (OCH₂CH₃), 23.6 (SiCH), 25.9 (NCH₂CH₂CH), 45.5 (NCH₂CH₂CH), 61.1 (OCH₂CH₃), 127.9 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 130.0 (C-4, SiC₆H₅), 134.4 (C-2/C-6, SiC₆H₅), 134.6 (C-1, SiC₆H₅), 155.5 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –6.7. — EI-MS (pos.), *m/z* (%) = 355 (8) [M⁺], 199 (100).

C₂₀H₂₅NO₃Si (355.5) Ber. C 67.57 H 7.09 N 3.94
 Gef. C 66.7 H 6.8 N 3.9

Dimethoxydiphenylsilan (50)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [105] dargestellt: Zu 41.5 g (164 mmol) **42** wurden bei 0 °C innerhalb von 30 min 31.6 g (986 mmol) Methanol getropft. Durch die Reaktionslösung wurde dabei kontinuierlich ein Stickstoffstrom geleitet, um entstehenden Chlorwasserstoff zu entfernen. Anschließend wurde — immer noch im Stickstoffstrom — 1 h bei 20 °C gerührt. Nach dem Entfernen überschüssigen Methanols unter vermindertem Druck wurde der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhielt 32.6 g (133 mmol; 81%) einer farblosen Flüssigkeit.

Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [124, 125] angegebenen überein.

C₁₄H₁₆O₂Si (244.4) Ber. C 68.81 H 6.60
 Gef. C 68.9 H 6.6

Methoxy(1-methylpiperidin-4-yl)diphenylsilan (51)

Durch Umsetzung von 13.4 g (100 mmol) **38** mit 3.00 g (123 mmol) Magnesiumspänen in 45 ml THF wurde eine Grignard-Lösung hergestellt (s. Darstellung von **44**), welche bei 20 °C innerhalb von 1 h zu einer Lösung von 15.6 g (63.8 mmol) **50** in 100 ml THF getropft wurde. Die Reaktionslösung wurde 2 h zum Sieden erhitzt, weitere 16 h bei 20 °C gerührt und mit 150 ml *n*-Pentan versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 240 °C/0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 13.7 g (44.0 mmol; 69%) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.17–1.31 (m, 1 H, SiCH), 1.48–1.53 und 1.74–1.80 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 1.80–1.92 und 2.82–2.89 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.20 (s, 3 H, NCH₃), 3.50 (s, 3 H, OCH₃) 7.29–7.43 und 7.55–7.62 (m, 10 H, SiC₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.8 (SiCH), 26.1 (NCH₂CH₂CH), 46.7 (NCH₃), 51.6 (OCH₃), 57.2 (NCH₂CH₂CH), 127.9 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 129.9 (C-4, SiC₆H₅), 132.9 (C-1, SiC₆H₅), 135.1 (C-2/C-6, SiC₆H₅). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –3.3. — GC/EI-MS (pos.), t_R = 18.72 min (A), m/z (%) = 311 (4) [M⁺], 204 (100).

C ₁₉ H ₂₅ NOSi (311.5)	Ber. C 73.26	H 8.09	N 4.50
	Gef. C 72.7	H 7.8	N 4.4

4-(Methoxydiphenylsilyl)piperidiniumchlorid (53)

Zu einer Lösung von 9.87 g (31.7 mmol) **51** in 50 ml Dichlormethan wurden bei 0 °C innerhalb von 10 min 9.06 g (63.4 mmol) Chlorameisensäure-1-chlorethylester getropft. Das resultierende Gemisch wurde noch 10 min bei dieser Temperatur und anschließend weitere 1.5 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand (bestehend aus **52** (GC/EI-MS-Analyse); nicht weiter aufgereinigt) mit 20 ml Methanol versetzt und die resultierende Lösung 1 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit je 25 ml Diethylether gewaschen. Man erhielt 10.0 g (29.9 mmol; 95%) eines farblosen Feststoffs; Smp. 192–195 °C (Zers.) — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.43–1.70 und 1.80–1.92 (m, 5 H, SiCH, NCH₂CH₂CH), 2.80–2.97 und 3.15–3.29 (m, 7 H, NCH₂CH₂CH, OCH₃), 7.25–7.40 und 7.45–7.55 (m, 10 H, SiC₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.8 (SiCH), 24.7 (NCH₂CH₂CH), 46.5 (NCH₂CH₂CH), 50.3

(OCH₃) 129.7 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 131.5 (C-4, SiC₆H₅), 133.5 (C-1, SiC₆H₅), 136.7 (C-2/C-6, SiC₆H₅). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -4.5$.

CI-MS (pos.); m/z (%) = 298 (31) [M_{Kation}⁺], 220 (100).

C₁₈H₂₃ClNOSi (333.9) Ber. C 64.74 H 7.24 N 4.19
 Gef. C 64.5 H 7.0 N 4.2

4-(4-tert-Butylphenyl)-4-oxobutansäure (54)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [106] ausgehend von **55** und **56** in 57%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [106]: 57%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

C₁₄H₁₈O₃ (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74
 Gef. C 71.7 H 7.7

tert-Butylbenzol (55)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

Bernsteinsäureanhydrid (56)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

1-(4-tert-Butylphenyl)-4-chlorbutan-1-on (58)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

2-(3-Chlorpropyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan (60)

Eine Lösung von 30.0 g (126 mmol) **58** und 27.4 g (441 mmol) 1,2-Ethandiol in 50 ml Toluol wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das dabei entstehende Wasser (ca. 2.5 ml) wurde kontinuierlich mittels eines Wasserabscheiders abgetrennt und verworfen, und die verbleibende Lösung wurde mit 100 ml Essigsäureethylester und 50 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen, und die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel

befreit. Man erhielt 31.1 g (110 mmol; 88%) eines farblosen viskosen Öls, das ohne weitere Aufarbeitung weiter verwendet wurde. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s, 9 H, CCH_3), 1.70–1.94 (m, 4 H, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.40–3.44 (m, 2 H, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.67–3.68 und 3.89–3.90 (m, 4 H, OCH_2), 7.36–7.40 und 7.80–7.84 (m, 4 H, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.0$ ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 31.3 (CCH_3), 34.6 (CCH_3), 37.7 ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 45.2 ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 64.5 (OCH_2), 110.0 (OCO), 125.0 (C-2/C-6 oder C-3/C-5 , C_6H_4), 125.2 (C-2/C-6 oder C-3/C-5 , C_6H_4), 139.1 (C-1 oder C-4 , C_6H_4), 150.8 (C-1 oder C-4 , C_6H_4). — GC/EI-MS (pos.); $t_{\text{R}} = 13.943$ min (A); m/z (%) = 282 (4) [M^+], 163 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClO}$ (282.8)	Ber. C 67.95 H 8.20
	Gef. C 68.2 H 8.4

rac-1-(4-tert-Butylphenyl)-4-chlorbutan-1-ol (rac-62)

Ein Gemisch aus 25.0 g (105 mmol) **58**, 1.90 g (50.4 mmol) Natriumborhydrid und 200 ml Ethanol wurde 7 h bei 0 °C gerührt und anschließend mit 300 ml Wasser versetzt. Das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck auf ca. 300 ml eingengt, und die resultierende Suspension wurde mit 6 M Salzsäure versetzt, bis ein pH-Wert von 7 erreicht war (ca. 30 ml). Das Gemisch wurde dreimal mit je 300 ml Dichlormethan extrahiert, die wässrige Phase wurde verworfen, und die vereinigten organischen Extrakte wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 23.8 g (98.8 mmol; 94%) eines farblosen Feststoffs; Smp. 68–71 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s, 9 H, CCH_3), 1.84–1.91 (m, 4 H, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 3.52–3.59 (m, 2 H, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 4.63–4.69 (m, 1 H, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 7.22–7.29 und 7.35–7.42 (m, 4 H, C_6H_4), COH nicht detektiert. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.0$ ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 31.3 (CCH_3), 34.5 (CCH_3), 36.0 ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 45.0 ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 73.7 ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 125.45 (C-2/C-6 oder C-3/C-5 , C_6H_4), 125.5 (C-2/C-6 oder C-3/C-5 , C_6H_4), 141.3 (C-1 oder C-4 , C_6H_4), 150.7 (C-1 oder C-4 , C_6H_4). — GC/EI-MS (pos.); $t_{\text{R}} = 8.304$ min (B); m/z (%) = 240 (1) [M^+], 207 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClO}$ (240.8)	Ber. C 69.84 H 8.79
	Gef. C 70.4 H 7.9

2-[1-(4-tert-Butylphenyl)-4-chlorbut-1-oxy]tetrahydro-2H-pyran (64)

Zu einer Lösung von 19.0 g (78.9 mmol) **62** und 250 mg (1.45 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Dichlormethan wurden bei 20 °C (Wasserbadkühlung) unter Rühren innerhalb von 20 min 30.0 g (357 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran getropft. Die resultierende Lösung wurde noch 1.5 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit 200 ml Diethylether, 50 ml einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 50 ml einer gesättigten wässrigen Natriumchlorid-Lösung sowie 100 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase und die Extraktionslösungen wurden vereinigt, und die resultierende Lösung wurde mit 50 ml Wasser und dann mit 50 ml gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 20.1 g (61.9 mmol; 78%) eines zähflüssigen Öls, das ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet wurde. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 (s, 9 H, CCH₃), 1.50–1.69 und 1.90–2.01 (m, 6 H, OCHCH₂CH₂CH₂CH₂O), 1.80–1.88 (m, 4 H, ClCH₂CH₂CH₂CH), 3.43–3.50 und 3.82–3.90 (m, 2 H, OCHCH₂CH₂CH₂CH₂O), 3.52–3.59 (m, 2 H, ClCH₂CH₂CH₂CH), 4.38–4.42 (m, 1 H, OCHCH₂CH₂CH₂CH₂O), 4.62–4.70 (m, 1 H, ClCH₂CH₂CH₂CH), 7.15–7.20 und 7.30–7.36 (m, 4 H, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 19.6 (OCHCH₂CH₂CH₂CH₂O), 25.5 (OCHCH₂CH₂CH₂CH₂O), 29.3 (ClCH₂CH₂CH₂CH), 30.7 (OCHCH₂CH₂CH₂CH₂O), 31.3 (CCH₃), 34.5 (CCH₃), 35.5 (ClCH₂CH₂CH₂CH), 45.1 (ClCH₂CH₂CH₂CH), 62.5 (OCHCH₂CH₂CH₂CH₂O), 76.1 (ClCH₂CH₂CH₂CH), 95.3 (OCHCH₂CH₂CH₂CH₂O), 125.2 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 126.4 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 138.8 (C-1 oder C-4, C₆H₄), 150.4 (C-1 oder C-4, C₆H₄). — GC/EI-MS (pos.); *t*_R = 16.805 min (A); *m/z* (%) = 324 (1) [M⁺], 85 (100).

 C₁₉H₂₉ClO₂ (324.9)

Ber. C 70.24 H 9.00

Gef. C 69.78 H 8.33

4-Oxo-(4-trimethylsilylphenyl)butansäure (66)

Durch Umsetzung von 10.0 g (43.6 mmol) **69** mit 1.20 g (49.4 mmol) Magnesiumspänen in 20 ml Diethylether wurde eine Grignard-Lösung hergestellt, die anschließend mit weiteren 80 ml Diethylether verdünnt und bei –78 °C innerhalb von 90 min unter Rühren zu einer Lösung von 4.36 g (43.6 mmol) **56** in 300 ml THF getropft wurde. Die Mischung wurde innerhalb von 4 h auf 20 °C erwärmt und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 100 ml Wasser sowie 15 ml 2 *M* Salzsäure zugegeben. Die wässrige

unter Rühren zu einer Lösung von 6.75 g (67.5 mmol) **56** in 270 ml THF getropft wurde. Die Mischung wurde innerhalb von 4 h auf 20 °C erwärmt und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 100 ml Wasser und 150 ml Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen, die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde bei –20 °C aus Diethylether kristallisiert. Man erhielt 12.7 g (40.0 mmol; 59%) eines farblosen kristallinen Feststoffs; Smp. 87 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (s, 6 H, CCH₃), 1.60 (s, 6 H, CCH₃), 2.72 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2 H, CCH₂C), 3.24 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2 H, CCH₂C), 3.84 (s, 2 H, CCH₂O), 7.37–7.45 und 7.87–7.95 (m, 4 H, C₆H₄), 9.9 (br. s, 1 H, COH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 26.9 (CCH₃), 27.9 (CCH₃), 28.1 (CCH₂C), 33.2 (CCH₂C), 41.0 (C₃CN), 66.8 (C₄C), 79.5 (CCH₂O), 125.8 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 128.3 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₄), 134.9 (C-1 oder C-4, C₆H₄), 150.7 (C-1 oder C-4, C₆H₄), 170.6 (C=N), 177.2 (C=O), 197.5 (C=O). — EI-MS (pos.), *m/z* (%) = 317 (33) [M⁺], 55 (100).

C ₁₈ H ₂₃ NO ₄ (317.4)	Ber. C 68.12 H 7.30 N 4.41
	Gef. C 67.8 H 7.2 N 4.2

2-(4-Bromphenyl)acetonitril (74)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

2-(4-Bromphenyl)-2-methylpropanitril (75)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [111] ausgehend von **74** in 84%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [111]: 80%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

C ₁₀ H ₁₀ BrN (224.1)	Ber. C 53.60 H 4.50 N 6.25
	Gef. C 53.3 H 4.6 N 6.4

2-(4-Bromphenyl)-2-methylpropansäure (76)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [112] ausgehend von **75** in 96%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [112]: 99%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

$C_{10}H_{11}BrO_2$ (243.1) Ber. C 49.41 H 4.56
 Gef. C 49.6 H 4.6

2-(4-Bromphenyl)-2-methylpropansäurechlorid (77)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [126] ausgehend von **76** in 98%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [126]: 100%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

$C_{10}H_{10}ClBrO$ (261.5) Ber. C 45.92 H 3.85
 Gef. C 44.7 H 4.2

2-(4-Bromphenyl)-N-(2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)-2-methylpropanamid (78)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [126] ausgehend von **77** in 91%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [126]: 89%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

$C_{14}H_{20}BrNO_2$ (314.2) Ber. C 53.51 H 6.42 N 4.46
 Gef. C 53.5 H 6.3 N 4.6

2-[1-(4-Bromphenyl)-1-methylethyl]-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-1,3-oxazol (79)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [126] ausgehend von **78** in 96%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [126]: 98%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

$C_{14}H_{18}BrNO$ (296.2) Ber. C 56.77 H 6.13 N 4.73
 Gef. C 56.6 H 6.1 N 4.6

4-Chlorpropannitril (83)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

[1-(3-Cyanopropyl)piperidin-4-yl]methoxydiphenylsilan (84)

Ein Gemisch aus 2.40 g (8.07 mmol) **47**, 960 mg (9.27 mmol) **83**, 1.08 g (7.81 mmol) Kaliumcarbonat, 280 mg (1.69 mmol) Kaliumiodid und 40 ml 2-Butanon wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Feststoff wurde einmal mit 50 ml *n*-Pentan und zweimal mit je 25 ml *n*-Pentan extrahiert und verworfen, und die vereinigten Extraktionslösungen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 1.60 g (4.39 mmol; 54%) eines leicht gelblichen Feststoffs, der ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt wurde. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.12–1.35 (m, 1 H, SiCH), 1.43–1.58 und 1.70–1.82 (m, 6 H, NCH₂CH₂CH, NCH₂CH₂CH₂), 1.85–1.96 und 2.83–2.90 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH), 2.30–2.40 (m, 4 H, NCH₂CH₂CH₂), 3.50 (s, 3 H, OCH₃) 7.35–7.46 und 7.55–7.64 (m, 10 H, SiC₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.9 (NCH₂CH₂CH₂), 22.66 (SiCH), 22.70 (NCH₂CH₂CH₂), 26.2 (NCH₂CH₂CH), 51.6 (OCH₃), 55.4 (NCH₂CH₂CH), 57.1 (NCH₂CH₂CH₂), 119.8 (C≡N), 127.8 (C-3/C-5, SiC₆H₅), 129.9 (C-4, SiC₆H₅), 133.0 (C-1, SiC₆H₅), 135.1 (C-2/C-6, SiC₆H₅). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –8.3. — GC/EI-MS (pos.); t_R = 12.908 min (B); m/z (%) = 364 (5) [M⁺], 213 (100).

C₂₂H₂₈N₂OSi (364.6) Ber. C 72.48 H 7.74 N 7.68
 Gef. C 72.8 H 7.7 N 7.8

2-Methyl-1-phenylpropan-1-on (86)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)-1-phenylpropan-1-on (87)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [113] ausgehend von **86** in 94%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [113]: keine Angaben zur Ausbeute).

Die physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein. Spektroskopische Daten waren in der Literatur nicht verfügbar und werden daher an dieser Stelle aufgeführt:

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (s, 6 H, C(O)CCH₃), 2.29 (s, 3 H, C₆H₄CH₃), 3.03 (s, 2 H, CH₂), 6.88–6.91 und 6.99–7.03 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6, C₆H₄), 7.10–7.15 (m, 1 H, H-5, C₆H₄), 7.30–7.55 (m, 5 H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (C₆H₄CH₃), 26.0 (C(O)CCH₃), 46.1 (CH₂), 48.7 (C(O)CCH₃), 127.1 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 127.4 (C-2/C-6

oder C-3/C-5, C₆H₅), 127.5 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 127.8 (C-5, C₆H₄), 128.0 (C-2/C-6 oder C-3/C-5, C₆H₅), 130.7 (C-4, C₆H₅), 131.3 (C-2, C₆H₄), 137.5 (C-1 oder C-3, C₆H₄), 137.8 (C-1 oder C-3, C₆H₄), 139.5 (C-1, C₆H₅), 209.6 (C=O). — GC/EI-MS (pos.) t_R = 15.92 min (A); m/z (%) = 252 (4) [M⁺], 105 (100).

C ₁₈ H ₂₀ O (252.4)	Ber. C 85.67	H 7.99
	Gef. C 85.6	H 8.0

2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanamid (**88**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [113] ausgehend von **87** in 93%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [113]: keine Angaben zur Ausbeute).

Die physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein. Spektroskopische Daten waren in der Literatur nicht verfügbar und werden daher an dieser Stelle aufgeführt:

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 6 H, C(O)CCH₃), 2.29 (s, 3 H, C₆H₄CH₃), 2.79 (s, 2 H, CH₂), 5.54 (br. s, 1 H, NH₂), 5.79 (br. s, 1 H, NH₂), 6.93–7.03 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6, C₆H₄), 7.09–7.16 (m, 1 H, H-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (C₆H₄CH₃), 25.2 (C(O)CCH₃), 43.2 (C(O)CCH₃), 46.5 (CH₂), 127.15 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 127.24 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 127.9 (C-5, C₆H₄), 131.0 (C-2, C₆H₄), 137.5 (C-1 oder C-3, C₆H₄), 137.7 (C-1 oder C-3, C₆H₄), 180.3 (C=O). — GC/EI-MS (pos.), t_R = 12.49 min (A), m/z (%) = 191 (4) [M⁺], 105 (100).

C ₁₂ H ₁₇ NO (191.3)	Ber. C 75.35	H 8.96	N 7.32
	Gef. C 75.3	H 8.8	N 7.2

2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propansäure (**89**)

Methode A (s. Schema 4.1): Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [113] ausgehend von **88** in 67%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [113]: keine Angaben zur Ausbeute).

Die physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein. Spektroskopische Daten waren in der Literatur nicht verfügbar und werden daher an dieser Stelle aufgeführt:

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (s, 6 H, C(O)CCH₃), 2.34 (s, 3 H, C₆H₄CH₃), 2.86 (s, 2 H, CH₂), 6.96–7.06 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6, C₆H₄), 7.12–7.20 (m, 1 H, H-5, C₆H₄), 11.76 (s, 1 H, OH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (C₆H₄CH₃), 24.6 (C(O)CCH₃),

(s, 6 H, SiCH₃), 2.02 (s, 3 H, CCH₃), 2.12 (s, 2 H, SiCH₂C), 2.28 (s, 3 H, C(O)CH₃) 3.74 (s, 2 H, SiCH₂O), 6.78–6.90 (m, 3 H, *H*-2, *H*-4, *H*-6, C₆H₄), 7.07–7.12 (m, 1 H, *H*-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -5.0 (SiCH₃), 20.7 (C(O)CH₃), 21.4 (CCH₃), 23.7 (SiCH₂C), 56.1 (SiCH₂O), 125.0 (*C*-4 oder *C*-6, C₆H₄), 125.1 (*C*-4 oder *C*-6, C₆H₄), 128.2 (*C*-5, C₆H₄), 128.9 (*C*-2, C₆H₄), 137.8 (*C*-1 oder *C*-3, C₆H₄), 138.8 (*C*-1 oder *C*-3, C₆H₄), 171.8 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 0.3. — GC/EI-MS (pos.), *t*_R = 11.15 min (A), *m/z* (%) = 131, (100).

C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si (236.4)	Ber. C 66.05 H 8.53
	Gef. C 66.4 H 8.5

Tetrachlorgerman (94)

Diese Verbindung stand in der Arbeitsgruppe zur Verfügung.

Trichlor(chlormethyl)german (95)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [114] ausgehend von **94** in 58%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [114]: 63%).

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein. Auf eine elementaranalytische Charakterisierung wurde verzichtet.

Dichlor(chlormethyl)(3-methylbenzyl)german (96)

Zu einer Suspension von 751 mg (30.9 mmol) Magnesiumspänen in 5 ml Diethylether wurde bei -10 °C innerhalb von 30 min eine Lösung von 4.31 g (30.7 mmol) 3-Methylbenzylchlorid in 20 ml Diethylether getropft. Die Lösung wurde 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann bei 20 °C innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 7.00 g (30.6 mmol) **95** in 40 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt, 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit 50 ml *n*-Pentan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 ml *n*-Pentan gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, die resultierende Lösung wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Man erhielt 3.60 g (12.1 mmol; 39%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 90 °C/0.01 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (s, 3 H, CCH₃), 3.17 (s, 2 H, GeCH₂C), 3.38 (s, 2 H,

GeCH₂Cl), 7.03–7.07 (m, 3 H, *H*-2, *H*-4, *H*-6, C₆H₄), 7.18–7.21 (m, 1 H, *H*-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (CCH₃), 31.0 (GeCH₂C), 32.5 (GeCH₂Cl), 126.0 (*C*-4 oder *C*-6, C₆H₄), 127.7 (*C*-4 oder *C*-6, C₆H₄), 128.9 (*C*-5, C₆H₄), 129.7 (*C*-2, C₆H₄), 132.0 (*C*-1 oder *C*-3, C₆H₄), 138.7 (*C*-1 oder *C*-3, C₆H₄). — GC/EI-MS (pos.), *t*_R = 11.04 min (A); *m/z* (%) = 298 (5) [M⁺], 105 (100).

C₉H₁₁Cl₃Ge (298.2) Ber. C 36.26 H 3.72

Gef. C 36.4 H 3.8

(Chlormethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)german (97)

Zu einer Lösung von 3.60 g (12.1 mmol) **96** in 60 ml Diethylether wurden bei 0 °C innerhalb von 45 min 35 ml einer 0.69 M Lösung von Methylolithium in Diethylether (24.0 mmol MeLi) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei –10 °C und nach Erwärmen auf 20 °C weitere 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt 2.80 g (10.9 mmol; 90%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp 79 °C/0.01 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.21 (s, 6 H, GeCH₃), 2.29 (s, 3 H, CCH₃), 2.31 (s, 2 H, GeCH₂C), 2.89 (s, 2 H, GeCH₂Cl), 6.81–6.90 (m, 3 H, *H*-2, *H*-4, *H*-6, C₆H₄), 7.08–7.13 (m, 1 H, *H*-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –5.1 (GeCH₃), 21.4 (CCH₃), 23.3 (GeCH₂C), 29.8 (GeCH₂Cl), 124.7 (*C*-4 oder *C*-6, C₆H₄), 125.1 (*C*-4 oder *C*-6, C₆H₄), 128.3 (*C*-5, C₆H₄), 128.5 (*C*-2, C₆H₄), 137.9 (*C*-1 oder *C*-3, C₆H₄), 139.7 (*C*-1 oder *C*-3, C₆H₄). — GC/EI-MS (pos.), *t*_R = 6.57 min (B), *m/z* (%) = 119 (100).

C₁₁H₁₇ClGe (257.3) Ber. C 51.35 H 6.66

Gef. C 51.6 H 6.8

(Acetoxymethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)german (98)

Ein Gemisch aus 1.66 g (20.2 mmol) Natriumacetat, 2.60 g (10.1 mmol) **97** und 13 ml DMF wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde mit 10 ml Wasser und 20 ml Diethylether versetzt, die Phasen wurden getrennt, und die organische Phase wurde zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt 2.48 g (8.83 mmol; 87%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 70 °C/0.01 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.15 (s, 6 H, GeCH₃), 2.01 (s, 3 H,

$C(O)CH_3$), 2.26 (s, 2 H, $GeCH_2C$), 2.28 (s, 3 H, CCH_3), 2.89 (s, 2 H, $GeCH_2Cl$), 6.78–6.88 (m, 3 H, $H-2$, $H-4$, $H-6$, C_6H_4), 7.06–7.11 (m, 1 H, $H-5$, C_6H_4). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -5.0$ ($GeCH_3$), 20.7 ($C(O)CH_3$), 21.4 (CCH_3), 23.8 ($GeCH_2C$), 57.5 ($GeCH_2O$), 124.8 ($C-4$ oder $C-6$, C_6H_4), 125.0 ($C-4$ oder $C-6$, C_6H_4), 128.2 ($C-5$, C_6H_4), 128.5 ($C-2$, C_6H_4), 137.8 ($C-1$ oder $C-3$, C_6H_4), 140.0 ($C-1$ oder $C-3$, C_6H_4), 171.7 ($C=O$). — GC/EI-MS (pos.), $t_R = 11.72$ min (A), m/z (%) = 177 (100).

$C_{13}H_{20}GeO_2$ (280.9)	Ber. C 55.58 H 7.18
	Gef. C 55.2 H 6.8

(2E)-2-Methylbut-2-ensäure (99)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

rac-2-Methyl-2-(3-methylbenzyl)but-3-ensäure (rac-100)

Zu einer Lösung von 7.20 g (71.2 mmol) Diisopropylamin in 9 ml THF wurden bei 0 °C innerhalb von 30 min unter Rühren 44.7 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (71.5 mmol *n*-BuLi) getropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und dann auf –78 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde anschließend bei –78 °C innerhalb von 30 min eine Lösung von 3.56 g (35.6 mmol) **99** in 20 ml THF/*n*-Pentan (1:5 (v/v)) getropft, und die resultierende Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und erneut auf –78 °C abgekühlt. Zu dieser Mischung wurde bei –78 °C innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 5.00 g (35.6 mmol) 3-Methylbenzylchlorid in 20 ml THF/*n*-Pentan (1:5 (v/v)) getropft, und anschließend wurde der Ansatz 30 min bei –78 °C gerührt, hernach auf 20 °C erwärmt und dann mit 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen, und die wässrige Phase wurde mit 40 ml Diethylether gewaschen und anschließend mit 1.5 ml 12 M Salzsäure (→ pH ca. 3) und 50 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase wurde mit den Extraktionslösungen vereinigt, und die resultierende Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 3.96 g (19.4 mmol; 55%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 115 °C/0.01 mbar. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.25$ (s, 3 H, $C(O)CCH_3$), 2.30 (s, 3 H, $C_6H_4CH_3$), 2.86 (δ_A) und 3.06 (δ_B) (2 H, $C_6H_4CH_AH_B$, $^2J_{AB} = 13.2$ Hz), 5.13 (δ_A),

5.18 (δ_M) und 6.10 (δ_X) (3 H, $CH_X=CH_AH_M$, $^3J_{AX} = 17.5$ Hz, $^2J_{AM} = 0.7$ Hz, $^3J_{MX} = 10.7$ Hz), 6.93–7.08 (m, 3 H, $H-2$, $H-4$, $H-6$, C_6H_4), 7.13–7.19 (m, 1 H, $H-5$, C_6H_4), 11.0 (br. s, 1 H, OH). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 19.6$ ($C(O)CCH_3$), 21.4 ($C_6H_4CH_3$) 45.1 ($C_6H_4CH_2$), 49.7 (CC_4), 114.6 ($CH=CH_2$), 127.37 ($C-4$ oder $C-6$, C_6H_4), 127.39 ($C-4$ oder $C-6$, C_6H_4), 127.8 ($C-5$, C_6H_4), 131.2 ($C-2$, C_6H_4), 136.7 ($C-1$ oder $C-3$, C_6H_4), 137.4 ($C-1$ oder $C-3$, C_6H_4), 140.7 ($CH=CH_2$), 182.0 ($C=O$). — GC/EI-MS (pos.), $t_R = 11.13$ min (A); m/z (%) = 204 (2) [M^+], 105 (100).

$C_{13}H_{16}O_2$ (204.3)	Ber. C 76.44 H 7.90
	Gef. C 76.7 H 8.0

(Chlormethyl)diethoxy(methyl)silan (101)

Diese Verbindung stand im Arbeitskreis zur Verfügung.

rac-(Chlormethyl)ethoxy(methyl)(3-methylbenzyl)silan (rac-102)

Zu einer Suspension von 2.95 g (121 mmol) Magnesiumspänen in 5 ml Diethylether wurde bei -10 °C innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 14.3 g (102 mmol) 3-Methylbenzylchlorid in 35 ml Diethylether getropft. Die Mischung wurde 1 h bei -10 °C gerührt und anschließend bei 20 °C innerhalb von 30 min unter Rühren zu einer Lösung von 18.6 g (102 mmol) **101** in 80 ml Diethylether gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 60 h zum Sieden erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit 30 ml Diethylether gewaschen und verworfen, und das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 12.6 g (51.9 mmol; 51%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 92 °C/1.00 mbar. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.19$ (s, 3 H, $SiCH_3$), 1.18 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.26 (δ_A) und 2.29 (δ_B) (2 H, $C_6H_4CH_AH_B$, $^2J_{AB} = 14.3$ Hz), 2.30 (s, 3 H, $C_6H_4CH_3$), 2.76 (δ_A) und 2.78 (δ_B) (2 H, CH_AH_BCl , $^2J_{AB} = 13.9$ Hz), 3.72 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 6.84–6.95 (m, 3 H, $H-2/H-4/H-6$, C_6H_4), 7.08–7.15 (m, 1 H, $H-5$, C_6H_4). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -5.4$ ($SiCH_3$), 18.4 (CH_2CH_3), 21.4 ($C_6H_4CH_3$) 23.2 ($C_6H_4CH_2$), 28.1 (CH_2Cl), 59.4 (CH_2CH_3), 125.36 ($C-4$ oder $C-6$, C_6H_4), 125.41 ($C-4$ oder $C-6$, C_6H_4), 128.3 ($C-5$, C_6H_4), 129.2 ($C-2$, C_6H_4), 137.6 ($C-1$ oder $C-3$, C_6H_4), 137.9 ($C-1$ oder $C-3$, C_6H_4). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.0$. — GC/EI-MS (pos.), $t_R = 10.24$ min (A), m/z (%) = 242 (12) [M^+], 95 (100).

C₁₂H₁₉ClOSi (242.8) Ber. C 59.36 H 7.89
 Gef. C 59.0 H 7.6

rac-(Chlormethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan (*rac*-**103**)

Zu einer Lösung von 10.5 g (43.2 mmol) *rac*-**102** in 30 ml Diethylether wurden bei 20 °C innerhalb von 30 min unter Rühren 25.4 ml einer 1.7 M Lösung von Vinylmagnesiumchlorid in THF (43.2 mmol CH₂=CHMgCl) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit 80 ml Diethylether und 50 ml 3 M Salzsäure versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert und verworfen. Die organische Phase wurde mit den Extraktionslösungen vereinigt, und die resultierende Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 8.23 g (36.6 mmol; 85%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 66 °C/0.01 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ=0.18 (s, 3 H, SiCH₃), 2.26 (δ_A) und 2.28 (δ_B) (2 H, C₆H₄CH_AH_B, ²J_{AB} = 13.9 Hz), 2.30 (s, 3 H, C₆H₄CH₃), 2.79 (s, 2 H, CH₂Cl), 5.78 (δ_A), 6.09 (δ_M) und 6.11 (δ_X) (3 H, CH_X=CH_AH_M, ³J_{AX} = 20.4 Hz, ²J_{AM} = 3.5 Hz, ³J_{MX} = 14.9 Hz), 6.83–6.94 (m, 3 H, H-2/H-4/H-6, C₆H₄), 7.07–7.15 (m, 1 H, H-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ= -6.9 (SiCH₃), 21.4 (C₆H₄CH₃), 22.0 (C₆H₄CH₂), 28.3 (CH₂Cl), 125.26 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 125.32 (C-4 oder C-6, C₆H₄), 128.2 (C-5, C₆H₄), 129.1 (C-2, C₆H₄), 133.9 (CH=CH₂), 134.8 (CH=CH₂), 137.9 (C-1 oder C-3, C₆H₄), 138.2 (C-1 oder C-3, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ= -6.4. — GC/EI-MS (pos.), t_R = 9.87 min (A), m/z (%) = 224 (4) [M⁺], 105 (100).

C₁₂H₁₇ClSi (224.8) Ber. C 64.11 H 7.62
 Gef. C 64.2 H 7.7

rac-(Acetoxymethyl)methyl(3-methylbenzyl)vinylsilan (*rac*-**104**)

Ein Gemisch aus 4.38 g (53.4 mmol) Natriumacetat, 5.00 g (22.2 mmol) *rac*-**103**, 450 mg (1.11 mmol) Aliquat 336[®] und 100 ml DMF wurde 2 Tage bei 50 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C abgekühlt und dann mit 70 ml Wasser und 80 ml Diethylether versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen, und die organische Phase wurde dreimal mit je 15 ml Wasser extrahiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der

rac-Methoxy(methyl)(4-methylpent-3-en-1-yl)vinylsilan (*rac*-**108**)

Durch Reaktion von 15.9 g (75.7 mmol) **109** mit 1.84 g (75.7 mmol) Magnesiumspänen in 90 ml Diethylether wurde eine Grignard-Lösung hergestellt, die bei 20 °C innerhalb von 1.5 h unter Rühren zu einer Lösung von 10.0 g (75.6 mmol) **107** in 60 ml Diethylether getropft wurde. Die Reaktionsmischung wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit 40 ml *n*-Pentan versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 ml *n*-Pentan gewaschen, und das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 6.93 g (37.6 mmol; 50%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. 78–81 °C/12.0 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.15 (s, 3 H, SiCH₃), 0.70–0.73 (m, 2 H, SiCH₂C), 1.57–1.59 (m, 3 H, CCH₃), 1.65–1.67 (m, 3 H, CCH₃), 2.01–2.07 (m, 2 H, CHCH₂C), 3.41 (s, 3 H, OCH₃), 5.08–5.14 (m, 1 H, C=CH), 5.76 (δ_A), 5.99 (δ_M) und 6.12 (δ_X) (CH_X=CH_AH_M, ³J_{AX} = 20.4 Hz, ²J_{AM} = 3.7 Hz, ³J_{MX} = 14.6 Hz). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –4.8 (SiCH₃), 14.9 (SiCH₂C), 17.5 (CCH₃), 21.2 (CHCH₂C), 25.6 (CCH₃), 50.5 (OCH₃), 127.2 (C=CH), 130.2 (C=CH), 133.7 (SiCH=CH₂), 136.0 (SiCH=CH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 7.9. — GC/EI-MS (pos.); t_R = 5.127 min (B); m/z (%) = 184 (1) [M⁺], 101 (100).

C₁₀H₂₀OSi (184.4) Ber. C 65.15 H 10.93

Gef. C 65.1 H 10.7

5-Iod-2-methylpent-2-en (**109**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [118] ausgehend von **110** in 69%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [118]: 72%).

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein. Auf eine elementaranalytische Charakterisierung wurde verzichtet.

Acetylcyclopropan (**110**)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

rac-Methyl(4-methylpent-3-en-1-yl)vinylsilan (*rac*-**111**)

Zu einer Suspension von 720 mg (19.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml Diethylether wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 h unter Rühren eine Lösung von 6.88 g (37.3 mmol) *rac*-**108** in 65 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und verworfen, und Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert. Man erhielt 3.62 g (23.5 mmol; 63%) einer farblosen Flüssigkeit; Sdp. $60\text{--}61\text{ }^{\circ}\text{C}/12.0\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.13$ (δ_{X}) ($\text{SiH}_A\text{CH}_{\text{X}3}$, $^3J_{\text{AX}} = 3.8\text{ Hz}$), $0.66\text{--}0.74$ (m, 2 H, SiCH_2C), $1.58\text{--}1.60$ (m, 3 H, CCH_3), $1.66\text{--}1.68$ (m, 3 H, CCH_3), $2.00\text{--}2.08$ (m, 2 H, CHCH_2C), $3.94\text{--}4.05$ (m, 1 H, SiH), $5.08\text{--}5.14$ (m, 1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 5.78 (δ_{A}), 6.03 (δ_{M}) und 6.08 (δ_{X}) ($\text{CH}_{\text{X}}=\text{CH}_A\text{H}_{\text{M}}$, $^3J_{\text{AX}} = 20.6\text{ Hz}$, $^2J_{\text{AM}} = 3.7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{MX}} = 15.0\text{ Hz}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.8$ (SiCH_3), 13.4 (SiCH_2C), 17.6 (CCH_3), 22.6 (CHCH_2C), 25.6 (CCH_3), 127.0 ($\text{C}=\text{CH}$), 130.3 ($\text{C}=\text{CH}$), 133.3 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 135.9 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -17.3$. — GC/EI-MS (pos.); $t_{\text{R}} = 3.263\text{ min}$ (B); m/z (%) = 154 (1) [M^+], 71 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Si}$ (154.3) Ber. C 70.05 H 11.76

Gef. C 70.3 H 11.8

Dimethyldioxiran (**113**)

Eine 0.08 M Lösung dieser Verbindung in Aceton wurde von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Adam, Institut für Organische Chemie, freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Darstellung erfolgte dort gemäß Lit. [128].

Methyl[2-(3,3-dimethyloxiran-2-yl)ethyl]vinylsilan (**114**)

Zu einer Lösung von 920 mg (5.96 mmol) *rac*-**111** in 60 ml Dichlormethan wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 1 h unter Rühren 75 ml einer 0.08 M Lösung von **113** in Aceton (6.00 mmol DMD) getropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $65\text{ }^{\circ}\text{C}/0.01\text{ mbar}$) unterworfen. Man erhielt 860 mg (5.05 mmol; 85%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.13$ (δ_{X}) ($\text{SiH}_A\text{CH}_{\text{X}3}$, $^3J_{\text{AX}} = 3.8\text{ Hz}$), $0.59\text{--}0.89$ (m, 2 H, SiCH_2C), 1.22 (m, 3 H, CCH_3), 1.27 (s, 3 H, CCH_3), $1.43\text{--}1.68$ (m, 2 H, CHCH_2C), 2.69 (δ_{A})

($\text{CH}_A\text{CH}_X\text{C}$, $^3J_{AX} = 6.39$ Hz), 3.93–4.03 (m, 1 H, SiH), 5.69–5.81 und 5.95–6.17 (m, 3 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.43$ (SiCH₃), -6.39 (SiCH₃), 9.25 (SiCH₂C), 9.28 (SiCH₂C), 18.5 (CCH₃), 23.67 (CHCH₂C), 23.71 (CHCH₂C), 24.9 (CCH₃), 58.6 (CCH₃), 66.18 (CHCH₂C), 66.20 (CHCH₂C), 133.8 (SiCH=CH₂), 135.12 (SiCH=CH₂), 135.13 (SiCH=CH₂). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -16.9$. — GC/EI-MS (pos.); $t_R = 4.627$ min (B); m/z (%) = 170 (3) [M^+], 71 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OSi}$ (170.3)	Ber. C 63.47 H 10.65
	Gef. C 62.7 H 10.2

3,6-Diethoxy-2,5-dihydropyrazin (115)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [121] ausgehend von **125** in 82%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [121]: 88%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [121, 129] angegebenen überein.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (170.2)	Ber. C 56.45 H 8.29 N 16.46
	Gef. C 55.8 H 8.2 N 16.5

(Chlormethyl)dimethylphenylsilan (120)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [120] ausgehend von **91** in 86%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [120]: 90%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClSi}$ (184.7)	Ber. C 58.51 H 7.09
	Gef. C 58.5 H 7.1

Dichlor(chlormethyl)methylsilan (121)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (ABCR).

(Chlormethyl)methyldiphenylsilan (122)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [120] ausgehend von **121** in 91%iger Ausbeute dargestellt (Lit. [120]: 71%). Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den dort angegebenen überein.

C₁₄H₁₅ClSi (246.8) Ber. C 68.13 H 6.13
Gef. C 68.4 H 6.2

(Chlormethyl)trimethoxysilan (123)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (ABCR).

(Chlormethyl)triphenylsilan (124)

Durch Umsetzung von 60.0 g (382 mmol) Brombenzol mit 10.1 g (416 mmol) Magnesiumspänen in 100 ml THF wurde eine Grignard-Lösung hergestellt, welche bei 0 °C innerhalb von 1.5 h zu einer Lösung von 15.8 g (117 mmol) **123** in 100 ml THF getropft wurde. Die Reaktionslösung wurde 16 h zum Sieden erhitzt, danach auf 20 °C abgekühlt und mit 200 ml Diethylether sowie 100 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und verworfen, die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 35.0 g (113 mmol; 97%) eines farblosen Feststoffs; Smp. 112-114 °C.

Die spektroskopischen und physikalischen Daten des Produkts stimmten mit den in Lit. [120] angegebenen überein.

C₁₉H₁₇ClSi (308.9) Ber. C 73.88 H 5.55
Gef. C 73.4 H 5.8

2,5-Piperazindion (125)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

10.3 Spezielle experimentelle Verfahren

Bestimmung der Enantiomerenreinheiten der Verbindungen (+)-25, (-)-25, (+)-26 und (-)-26.

Die Enantiomerenreinheiten der Verbindungen (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26** und (-)-**26** wurden mittels analytischer Flüssigkeitschromatographie (HPLC) an chiraler stationärer Phase untersucht. Mit Ausnahme der Konzentrationen der Analysenlösungen (1.00 mg in je 250 µl

Acetonitril), der Injektionsvolumina (20 μ l) und der Flussrate (2.0 ml/min) waren die experimentellen Bedingungen mit denen für die präparative Trennung von *rac*-**25** bzw. *rac*-**26** identisch (s. Darstellung von (+)-**25**/(-)-**25** bzw. (+)-**26**/(-)-**26**). Die Enantiomerenreinheiten waren in allen Fällen $\geq 99\%$ ee (s. hierzu auch Abb. 4.2).

Geruchliche Charakterisierungen

Zur Bestimmung der geruchlichen Eigenschaften von Majantol (**22**), Sila-majantol (**23**), Germa-majantol (**24**), (+)-**25**, (-)-**25**, (+)-**26**, (-)-**26**, *rac*-Linalool (*rac*-**27**) und *rac*-Sila-linalool (*rac*-**28**) wurden 10%ige Lösungen der Substanzen in Diethylether hergestellt, von denen dann jeweils einige Tropfen auf einen Riechstreifen geträufelt wurden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels an der Luft konnte durch Riechen an der benetzten Stelle des jeweiligen Streifens eine Geruchscharakterisierung vorgenommen werden.

Kristallstrukturanalysen

Von den Verbindungen **19**, **21**·CH₂Cl₂, **22**, **23**, **24**, **46**, **47** und **49** konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Diese Kristalle wurden in inertem Öl (Perfluoralkylether, ABCR) auf einen Glasfaden montiert und dann in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers gebracht. Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXS-97 gelöst.^[130, 131] Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97.^[132] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Für die Verfeinerung der CH-Wasserstoffatome wurde ein Reitermodell verwendet. Die OH-Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und frei verfeinert. Tabellen mit den kristallographischen Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen sowie die Tabellen mit den Atomkoordinaten, den äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern der Nichtwasserstoffatome und den jeweiligen Bindungsabständen und -winkeln befinden sich im Anhang.

Elektroantennographische Studien

Die elektrophysiologischen Untersuchungen (GC/EAD-Messungen) von Linalool (**27**) und Sila-linalool (**28**) wurden mit den entsprechenden racemischen Gemischen *rac*-**27** bzw. *rac*-**28** durch Gaschromatographie an einer chiralen stationären Phase (Kapillarsäule (25 m,

i. D. 0.25 mm), MEGA PS-086 (chirales Beschichtungsmaterial 2,3-Diethyl-6-*tert*-butyldimethylsilyl- β -cyclodextrin), Legano, Italien; Flussrate, 3.00 ml/min; Injektor, Split, Splitverhältnis 1:20, 180 °C; Trägergas, H₂; Temperaturprogramm, 100 °C (isothermal)) durchgeführt. Zur Zuordnung der Signale von (*R*)-**27**, (*S*)-**27** und (*R*)-**28**/*(S)*-**28** im erhaltenen Elektroantennogramm wurden kommerziell erhältliches (*R*)-**27** und nach Schema 5.2 dargestelltes *rac*-**28** getrennt voneinander vermessen.

11 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Steiling, R. Tacke, U. Wannagat, *Liebigs. Ann. Chem.* **1979**, 1554–1559.
- [2] R. Tacke, M. Strecker, W. S. Sheldrick, E. Heeg, B. Berndt, K. M. Knapstein, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34B, 1279–1285.
- [3] R. Tacke, E. Heeg, B. Berndt, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1980**, 313, 129–141.
- [4] R. Tacke, E. Zimonyi-Hegedüs, M. Strecker, E. Heeg, B. Berndt, R. Langner, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1980**, 313, 515–526.
- [5] R. Tacke, M. Strecker, R. Niedner, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 387–195.
- [6] G. Lambrecht, H. Linoh, U. Moser, E. Mutschler, M. Strecker, R. Tacke, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1982**, 319, Suppl. R 59.
- [7] R. Tacke, A. Bentlage, W. S. Sheldrick, L. Ernst, R. Towart, K. Stoepel, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 443–450.
- [8] R. Tacke, M. Strecker, G. Lambrecht, U. Moser, E. Mutschler, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 922–930.
- [9] R. Tacke, A. Bentlage, R. Towart, E. Möller, *Eur. J. Med. Chem.* **1983**, 18, 155–161.
- [10] R. Tacke, M. Strecker, G. Lambrecht, U. Moser, E. Mutschler, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1984**, 317, 207–214.
- [11] G. Lambrecht, H. Linoh, U. Moser, E. Mutschler, R. Tacke, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1984**, 325, Suppl. R 62.
- [12] W. S. Sheldrick, H. Linoh, R. Tacke, G. Lambrecht, U. Moser, E. Mutschler, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.* **1985**, 1743–1746.
- [13] G. Lambrecht, H. Linoh, U. Moser, E. Mutschler, M. Strecker, R. Tacke, J. Wess in *Proceedings from the VIIIth International Symposium on Medicinal Chemistry* (Hrsg.: R. Dahlbom, J. G. L. Nilsson), Bd. 2, Swedish Pharmaceutical Press, Stockholm, **1985**, S. 324–326.
- [14] G. Lambrecht, H. Linoh, U. Moser, E. Mutschler, R. Tacke, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* **1985**, 329, Suppl. R 73.
- [15] R. Tacke, H. Linoh, H. Zilch, J. Wess, U. Moser, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2223–2228.
- [16] G. Lambrecht, U. Moser, J. Wess, J. Riotte, H. Fuder, H. Kilbinger, H. Müller, H. Linoh, R. Tacke, H. Zilch, E. Mutschler, *Trends Pharmacol. Sci. (Suppl.)* **1986**, 7, 91–97.
- [17] R. Tacke, H. Zilch, *Endeavour, New Series* **1986**, 10, 191–197.

- [18] R. Tacke, A. Bentlage-Falten, H. Linoh, S. Magda, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 1123–1128.
- [19] R. Tacke, J. Pikies, H. Linoh, R. Rohr-Aehle, S. Gönne, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 51–57.
- [20] R. Tacke, B. Becker, *Main Group Met. Chem.* **1987**, *10*, 169–197.
- [21] R. Tacke, H. Linoh, L. Ernst, U. Moser, E. Mutschler, S. Sarge, H. K. Cammenga, G. Lambrecht, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1229–1237.
- [22] G. Lambrecht, G. Gmelin, K. Rafeiner, C. Strohmam, R. Tacke, E. Mutschler, *Eur. J. Pharmacol.* **1988**, *151*, 155–156.
- [23] G. Lambrecht, R. Feifel, B. Forth, C. Strohmam, R. Tacke, E. Mutschler, *Eur. J. Pharmacol.* **1988**, *152*, 193–194.
- [24] G. Lambrecht, R. Feifel, U. Moser, M. Wagner-Röder, L. K. Choo, J. Camus, M. Tastenoy, M. Waelbroeck, C. Strohmam, R. Tacke, J. F. Rodrigues de Miranda, J. Christophe, E. Mutschler, *Trends Pharmacol. Sci. (Suppl.)* **1989**, *10*, 60–64.
- [25] G. Lambrecht, J. Wess, R. Tacke, E. Mutschler in *Trends in Medicinal Chemistry '88* (Hrsg.: H. van der Goot, G. Domany, L. Pallos, H. Timmermann), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1989**, S. 265–282.
- [26] G. Lambrecht, R. Feifel, M. Wagner-Röder, C. Strohmam, H. Zilch, R. Tacke, M. Waelbroeck, J. Christophe, H. Boddeke, E. Mutschler, *Eur. J. Pharmacol.* **1989**, *168*, 71–80.
- [27] 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.
- [28] R. Tacke, H. Linoh, K. Rafeiner, G. Lambrecht, E. Mutschler, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 159–168.
- [29] E. Mutschler, G. Lambrecht, U. Moser, R. Tacke, J. Wess in *Topics in Pharmaceutical Sciences of F.I.P* (Hrsg.: D. D. Breimer, D. J. A. Crommelin, K. K. Midha), Fédération Internationale Pharmaceutique (F.I.P), The Hague, **1989**, S. 97–111.
- [30] R. Tacke, H. Linoh in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1989**, S. 1143–1206.
- [31] C. Polidori, M. Massi, G. Lambrecht, E. Mutschler, R. Tacke, C. Melchiorre, *Eur. J. Pharmacol.* **1990**, *179*, 159–165.
- [32] F. Dörje, J. Wess, G. Lambrecht, R. Tacke, E. Mutschler, M. R. Brann, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **1991**, *256*, 727–733.

- [33] R. Feifel, J. F. Rodrigues de Miranda, C. Strohmam, R. Tacke, A. J. Aasen, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Eur. J. Pharmacol.* **1991**, *195*, 115–123.
- [34] R. Tacke, K. Mahner, C. Strohmam, B. Forth, E. Mutschler, T. Friebe, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 339–353.
- [35] M. Waelbroeck, J. Camus, M. Tasteoy, G. Lambrecht, E. Mutschler, M. Kropfgans, J. Sperlich, F. Wiesenberger, R. Tacke, *Br. J. Pharmacol.* **1993**, *109*, 360–370.
- [36] M. Eltze, B. Ullrich, E. Mutschler, U. Moser, E. Bungardt, T. Friebe, C. Gubitz, R. Tacke, G. Lambrecht, *Eur. J. Pharmacol.* **1993**, *238*, 343–355.
- [37] M. Waelbroeck, J. Camus, M. Tastenoy, R. Feifel, E. Mutschler, R. Tacke, C. Strohmam, K. Rafeiner, J. F. Rodrigues de Miranda, G. Lambrecht, *Br. J. Pharmacol.* **1994**, *112*, 505–514.
- [38] R. Tacke, D. Terunuma, A. Tafel, M. Mühleisen, B. Forth, M. Waelbroeck, J. Gross, E. Mutschler, T. Friebe, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 145–154.
- [39] R. Tacke, B. Forth, M. Waelbroeck, J. Gross, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *505*, 73–79.
- [40] R. Tacke, D. Reichel, P. G. Jones, X. Hou, M. Waelbroeck, J. Gross, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 305–323.
- [41] R. Tacke, T. Heinrich, T. Kornek, M. Merget, S. A. Wagner, J. Gross, C. Keim, G. Lambrecht, E. Mutschler, T. Beckers, M. Bernd, T. Reissmann, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1999**, *150/151*, 69–87.
- [42] 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.
- [43] R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chemistry* **2002**, *1*, 35–39.
- [44] R. Tacke, V. I. Handmann, K. Kreutzmann, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Organometallics* **2002**, *21*, 3727–3732.
- [45] R. Tacke, V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, M. Penka, C. Seyfried, *Organometallics* **2003**, *22*, 916–924.
- [46] R. Tacke, J. Daiss (Erfinder; Amedis Pharmaceuticals Ltd.) WO 03/037905 A1, 8. Mai 2003; *Chem. Abstr.* **2003**, *138*, 354097d.
- [47] R. Tacke, T. Heinrich (Erfinder; Amedis Pharmaceuticals Ltd.) GB 2382575 A, 4. Juni 2003; *Chem. Abstr.* **2003**, *139*, 7019k.
- [48] W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug. Disc. Dev.* **2003**, *6*, 526–543.
- [49] H. Fuder, H. Kilbinger, H. Müller, *Eur. J. Pharmacol.* **1985**, *113*, 125–127.
- [50] R. M. Eglen, R. L. Whiting, *J. Auton. Pharmacol.* **1986**, *6*, 323–346.

- [51] N. J. M. Birdsall, E. C. Hulme, M. Keen, E. K. Pedder, D. Poyner, J. M. Stockton, M. Wheatley, *Biochem. Soc. Symp.* **1986**, *52*, 23–32.
- [52] E. Mutschler, G. Gmelin, U. Moser, J. Wess, G. Lambrecht in *Pharmacology* (Hrsg.: M. J. Rand, C. Raper), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1987**, S. 67–75.
- [53] S. Batra, A. Björklund, H. Hedlund, K.-E. Andersson, *J. Auton. Nerv. Syst.* **1987**, *20*, 129–135.
- [54] E. E. Daniel, J. Jury, P. Bowker, *Can. J. Physiol. Pharmacol.* **1987**, *65*, 1903–1907.
- [55] B. Baudiere, E. Monferini, E. Giraldo, H. Ladinsky, J. P. Bali, *Biochem. Pharmacol.* **1987**, *36*, 2957–2961.
- [56] M. Waelbroeck, J. Camus, J. Winand, J. Christophe, *Life Sci.* **1987**, *41*, 2235–2240.
- [57] M. Eltze, *Eur. J. Pharmacol.* **1988**, *151*, 205–221.
- [58] E. Mutschler, U. Moser, J. Wess, G. Lambrecht in *Recent Advances in Receptor Chemistry* (Hrsg.: C. Melchiorre, M. Gianella), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1988**, S. 195–217.
- [59] M. Herawi, G. Lambrecht, E. Mutschler, U. Moser, A. Pfeiffer, *Gastroenterology* **1988**, *94*, 630–637.
- [60] M. Eltze, G. Gmelin, J. Wess, C. Strohmam, R. Tacke, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Eur. J. Pharmacol.* **1988**, *158*, 233–242.
- [61] S. Watson, D. Girdlestone, *Trends Pharmacol. Sci. (Receptor Nomenclature Suppl.)* **1993**, *14*, 25.
- [62] J. O. Daiss, S. Duda-Johner, C. Burschka, U. Holzgrabe, K. Mohr, R. Tacke, *Organometallics* **2002**, *21*, 803–811.
- [63] D. Wrobel, R. Tacke, U. Wannagat, U. Harder, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1694–1704.
- [64] D. Wrobel, U. Wannagat, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 734–738.
- [65] D. Wrobel, U. Wannagat, U. Harder, *Monatsh. Chem.* **1982**, *113*, 381–388.
- [66] D. Wrobel, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 203–210.
- [67] D. Wrobel, U. Wannagat, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 211–219.
- [68] R. Münstedt, U. Wannagat, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 944–949.
- [69] U. Wannagat, R. Münstedt, U. Harder, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 950–958.
- [70] R. Münstedt, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1985**, *116*, 693–700.
- [71] U. Wannagat, V. Damrath, A. Schliephake, U. Harder, *Monatsh. Chem.* **1987**, *118*, 779–788.
- [72] S. Tang, Y. Li, Y. Cao, X. Wang, *Chin. J. Chem.* **1991**, *9*, 68–75; *Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 29450a.

- [73] U. Wannagat, V. Damrath, V. Huch, M. Veith, U. Harder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 153–165.
- [74] S. Tang, J. Xue, J. Wu, Y. Cao, J. Zhi, X. Wang, *Chem. Res. Clin. Univ.* **1993**, *9*, 121–126; *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 108909j.
- [75] U. Wannagat, V. Damrath, U. Harder, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 1159–1169.
- [76] R. Obara, C. Wawrzeńczyk, *J. Cosmet. Sci.* **1998**, *49*, 299–308.
- [77] Y. Cao, Z. Liu, *Yingyong Huaxue* **1999**, *16*, 77–79; *Chem. Abstr.* **2000**, *132*, 180622e.
- [78] Z. Liu, Y. Cao, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **2000**, *21*, 1515–1519; *Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 42184d.
- [79] B. Weidmann, *Chimia* **1992**, *46*, 312–313.
- [80] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 922–923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 863–864.
- [81] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, K.–O. Westphalen, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 696–708.
- [82] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 205–206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 212–213.
- [83] U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 793–795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 798–800.
- [84] U. Schöllkopf, H. J. Neubauer, U. Groth, *Synthesis* **1982**, 864–866.
- [85] U. Schöllkopf, J. Nozulak, U. Groth, *Synthesis* **1982**, 868–870.
- [86] U. Schöllkopf, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2085–2091.
- [87] U. Schöllkopf, U. Groth, M.R. Gull, J. Nozulak, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1133–1151.
- [88] R. Tacke, M. Merget, R. Bertermann, M. Bernd, T. Beckers, T. Reissmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 3486–3497.
- [89] M. Merget, K. Günther, M. Bernd, E. Günther, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 183–194.
- [90] R. Tacke, V. I. Handmann, *Organometallics* **2002**, *21*, 2619–2626.
- [91] M. Q. Zhang, A. M. ter Laak, H. Timmerman, *Eur. J. Med. Chem.* **1993**, *28*, 165–173.
- [92] A. A. Carr, D. R. Meyer, C. R. Kinsolving, *Pharmacologist* **1973**, *15*, 221.
- [93] D. A. Garteiz, R. H. Hook, B. J. Walker, R. A. Okerholm, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.* **1982**, *32*, 1185–1190.
- [94] K. J. Rossiter in *Flavours and Fragrances* (Hrsg.: K. A. D. Swift), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**, S. 21–35.

- [95] W. Hafner, H. Gebauer, M. Regiert, P. Ritter (Erfinder, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH), DE 3531585 A1, 3. März 1987; *Chem. Abstr.* **1987**, *106*, 156034g.
- [96] G. Bergström, J. Tengö, *J. Chem. Ecol.* **1978**, *4*, 437–449.
- [97] A. Hefetz, S. W. T. Batra, M. S. Blum, *Experientia* **1979**, *35*, 319–320.
- [98] J. H. Cane, J. O. Tengö, *J. Chem. Ecol.* **1981**, *7*, 427–436.
- [99] A.-K. Borg-Karlson, C. R. Unelius, I. Valterová, L. A. Nilsson, *Phytochemistry* **1996**, *41*, 1477–1483.
- [100] G. Arsequell, F. Camps, G. Fabriàs, A. Guerrero, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2739–2742.
- [101] M. Merget, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1999**.
- [102] P. N. Nesterenko, *J. Chromatogr.* **1992**, *605*, 199–204.
- [103] D. G. Sathe, P. B. Kulkarni, V. M. Kulkarni, *Indian J. Chem.* **1993**, *32B*, 475–476.
- [104] P. D. Lickiss, R. Lucas, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 167–172.
- [105] M. Cerný, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, *41*, 114–116.
- [106] R. A. Jackson, C. J. Rhodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 53–57.
- [107] P. A. A. Klusener, J. C. Hanekamp, L. Brandsma, P. von Ragué Schleyer, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1311–1321.
- [108] C. H. Senanayake, Q. K. Fang, S. H. Wilkinson (Erfinder, Sepracor Inc.), WO 9833789 A1, 6. August 1998; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 161498r.
- [109] A. Magni (Erfinder, Gruppo Lepetit S.p.A.), EP 346765 A2, 20. Dezember 1989; *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 235184h.
- [110] T. G. Fawcett, C. T. Goralski, D. W. Zietlow (Erfinder, Merrell Dow Pharmaceuticals), US 4742175 A, 3. Mai 1988; *Chem. Abstr.* **1988**, *109*, 128837q.
- [111] H. J. Leighton, I. Gillies (Erfinder, Wellcome Foundation Ltd.), EP 0163551 A1, 4. Dezember 1985; *Chem. Abstr.* **1986**, *104*, 148893e.
- [112] S. Patel, L. Waykole, O. Repič, K.-M. *Chem. Synth. Commun.* **1996**, *26*, 4699–4710.
- [113] A. Haller, E. Bauer, *Ann. Chim.* **1918**, *9*, 21–27.
- [114] R. Tacke, B. Becker, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 147–153.
- [115] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [116] Gaussian 98, Revision A7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin,

- M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [117] T. Talou, K. Roule, A. Gaset, *Rivista Italiana EPPOS* **1996**, 7, 269–280.
- [118] W. Biernacki, A. Gdula, *Synthesis* **1979**, 37–38.
- [119] L. B. Bjostad in *Methods in Chemical Ecology* (Hrsg.: J. G. Millar, K. F. Haynes), Bd. 1, Kluwer Acad. Publ., Boston, **1998**, S. 339–375.
- [120] C. Hu, J.-G. He, D. H. O'Brien, K. J. Itgolic, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, 31–38.
- [121] U. Groth, T. Huhn, B. Porsch, C. Schmeck, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 715–719.
- [122] Y. Nishibayashi, S. Yoshiaki, J. D. Singh, S. Fukuzawa, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4114–4120.
- [123] J. M. Bailey, H. Booth, H. A. R. J. Al-Shirayda, M. Trimble, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1984**, 737–744.
- [124] C. Lorenz, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1985**, 128, 1267–1270.
- [125] D. Cory, A. Wong, W. M. Ritchey, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 235, 277–286.
- [126] A. Orjales Venero, V. Rubio Royo, M. Bordell Martín (Erfinder, Fábrica Española de Productos Químicos y Farmacéuticos, S.A.), ES 2151442 A1, 16. Dezember 2000; *Chem. Abstr.* **2001**, 135, 257230x.
- [127] N. A. Chernyavsaya, M. A. Kurykin, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 2827–2829.
- [128] W. Adam, L. Hadjarapoglou, A. Smerz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 227–232.
- [129] K. W. Blake, A. E. A. Porter, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1972**, 2494–2497.
- [130] G. M. Sheldrick, SHELXL–97, Universität Göttingen, **1997**.
- [131] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
- [132] G. M. Sheldrick, SHELXS–97, Universität Göttingen, **1997**.

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN
Tab. A1: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **19** und **21**·CH₂Cl₂.

	19	21 ·CH ₂ Cl ₂
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₃ NO	C ₁₉ H ₂₅ Cl ₂ NOSi
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	281.38	382.39
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	9.1459(18)	19.236(4)
<i>b</i> [Å]	16.091(3)	11.537(2)
<i>c</i> [Å]	11.469(2)	20.081(4)
β [°] ($\alpha = \gamma = 90^\circ$)	105.63(3)	111.39(3)
<i>V</i> [Å ³]	1625.4(6)	4149.6(14)
<i>Z</i>	4	8
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.150	1.224
μ [mm ⁻¹]	0.070	0.376
<i>F</i> (000)	608	1616
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.4	0.4 × 0.3 × 0.3
Meßbereich 2 θ [°]	4.48–46.56	4.12–44.00
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessene Reflexe	14649	12174
unabhängige Reflexe	2326	4877
<i>R</i> _{int}	0.0910	0.0640
zur Verfeinerung benutzt	2326	4877
verfeinerte Parameter	188	435
<i>S</i> ^a	0.852	0.828
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^b	0.0396/0.0000	0.0323/0.0000
<i>R</i> 1 ^c [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0372	0.0408
<i>wR</i> 2 ^d (für alle Daten)	0.0844	0.0831
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.122/-0.124	+0.505/-0.381

^a $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^b $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, with $P = (\text{Max } F_o^2, 0 + 2F_c^2) / 3$. ^c $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^d $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturfaktor; *F*_c = berechneter Strukturfaktor.

Tab. A2: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **22**, **23** und **24**.

	22	23	24
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₈ O	C ₁₁ H ₁₈ OSi	C ₁₁ H ₁₈ OGe
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	178.26	194.34	238.84
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	263(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	25.127(5)	9.7441(19)	9.774(2)
<i>b</i> [Å]	9.784(2)	27.492(6)	27.597(6)
<i>c</i> [Å]	8.9928(18)	8.9331	9.0082(18)
β [°] ($\alpha = \gamma = 90^\circ$)	104.11(3)	92.46(3)	91.26(3)
<i>V</i> [Å ³]	2144.1(7)	2390.9(8)	2429.3(8)
<i>Z</i>	8	8	8
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.104	1.080	1.306
μ [mm ⁻¹]	0.068	0.161	2.486
<i>F</i> (000)	784	848	992
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.4	0.5 × 0.5 × 0.4	0.5 × 0.5 × 0.4
Meßbereich 2 θ [°]	4.48–52.74	5.10–56.14	4.76–49.42
Indexbereich	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
gemessene Reflexe	10881	13824	11159
unabhängige Reflexe	2181	4848	4115
<i>R</i> _{int}	0.0513	0.0504	0.0782
zur Verfeinerung benutzt	2181	4848	4115
verfeinerte Parameter	128	248	248
<i>S</i> ^a	1.080	0.973	0.937
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^b	0.0695/0.6801	0.0742/0.0000	0.0573/0.0000
<i>R</i> 1 ^c [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0440	0.0394	0.0387
<i>wR</i> 2 ^d (für alle Daten)	0.1260	0.1142	0.1005
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.278/-0.174	+0.234/-0.260	+0.506/-0.544

^a $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^b $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, with $P = (\text{Max } F_o^2, 0 + 2F_c^2) / 3$. ^c $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^d $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturfaktor; *F*_c = berechneter Strukturfaktor.

Tab. A3: Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **46**, **47** und **49**.

	46	47	49
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₁ ClFNSi	C ₁₈ H ₂₃ NOSi	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	321.89	297.46	355.50
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	C2 (5)	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	21.771(4)	9.2055(15)	10.005(2)
<i>b</i> [Å]	5.9011(12)	9.3204(15)	10.578(2)
<i>c</i> [Å]	14.810(3)	11.599(2)	11.136(2)
α [°]	90	79.20(2)	62.74(3)
β [°]	117.84(3)	68.567(19)	69.51(3)
γ [°]	90	62.134(17)	71.85(3)
<i>V</i> [Å ³]	1682.4(6)	818.8(2)	965.1(3)
<i>Z</i>	4	2	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.271	1.207	1.223
μ [mm ⁻¹]	0.301	0.143	0.139
<i>F</i> (000)	680	320	380
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.3 × 0.3	0.4 × 0.3 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	6.22–52.74	5.28–56.00	4.40–49.58
Indexbereich	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 12, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 13
gemessene Reflexe	10877	10717	8696
unabhängige Reflexe	3408	3636	3127
<i>R</i> _{int}	0.0806	0.0446	0.0358
zur Verfeinerung benutzt	3408	3636	3127
verfeinerte Parameter	196	200	232
<i>S</i> ^a	0.953	1.067	0.997
Gewichtungsschema a/b ^b	0.0352/0.0000	0.0493//0.1399	0.1028/0.0000
<i>R</i> 1 ^c [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0305	0.0351	0.0494
<i>wR</i> 2 ^d (für alle Daten)	0.0732	0.0972	1.1396
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.194/-0.264	+0.268/-0.275	+0.314/-0.299

^a $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^b $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP$, with $P = (\text{Max } F_o^2, 0 + 2F_c^2) / 3$. ^c $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^d $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$. *n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturfaktor; *F*_c = berechneter Strukturfaktor.

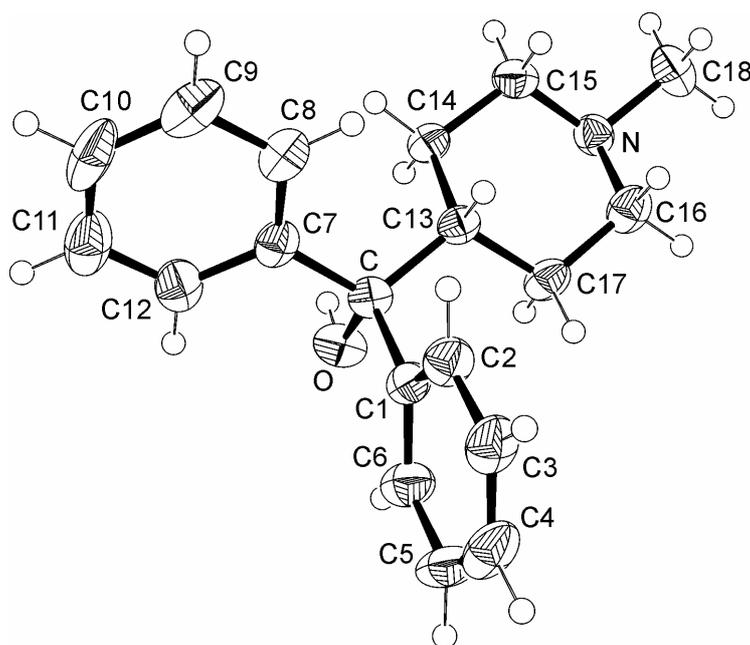
(1-Methylpiperidin-4-yl)diphenylmethanol (*N*-Methylazacyclonol, **19**)


Abb. A1: Struktur von **19** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **19**. 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}
N	84(2)	116(1)	2806(2)	34(1)	C9	-102(3)	3800(1)	5602(3)	55(1)
C	2082(2)	1731(1)	5907(2)	31(1)	C10	-94(3)	3942(2)	6801(3)	60(1)
O	2043(2)	1091(1)	6764(1)	42(1)	C11	554(3)	3373(2)	7673(3)	56(1)
C1	3763(2)	1956(1)	6104(2)	33(1)	C12	1221(2)	2664(1)	7373(2)	43(1)
C2	4195(2)	2565(1)	5408(2)	40(1)	C13	1434(2)	1397(1)	4600(2)	30(1)
C3	5712(3)	2750(2)	5542(2)	47(1)	C14	-245(2)	1157(1)	4303(2)	33(1)
C4	6823(3)	2349(2)	6388(2)	54(1)	C15	-802(2)	834(1)	3011(2)	37(1)
C5	6415(3)	1757(2)	7112(2)	55(1)	C16	1690(2)	349(1)	3049(2)	41(1)
C6	4892(1)	1552(1)	6971(1)	45(1)	C17	2336(2)	651(1)	4335(2)	37(1)
C7	1240(1)	2502(1)	6180(1)	35(1)	C18	-477(3)	-149(2)	1535(2)	49(1)
C8	566(1)	3082(1)	5303(1)	44(1)					

Tab. A5: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **19**.

N-C15	1.466(3)	C1-C6	1.388(2)	C10-C11	1.367(4)
N-C16	1.468(3)	C2-C3	1.386(3)	C11-C12	1.381(3)
N-C18	1.472(3)	C3-C4	1.364(3)	C13-C14	1.530(3)
C-O	1.430(2)	C4-C5	1.379(3)	C13-C17	1.533(3)
C-C7	1.536(2)	C5-C6	1.398(3)	C14-C15	1.523(3)
C-C1	1.536(3)	C7-C8	1.3888	C16-C17	1.513(3)
C-C13	1.552(3)	C7-C12	1.398(3)		
O-H	0.87(3)	C8-C9	1.392(3)	C15-N-C16	109.63(16)
C1-C2	1.387(3)	C9-C10	1.392(3)	C15-N-C18	109.03(17)

C16–N–C18	109.01(17)	C3–C2–C1	121.3(2)	C10–C11–C12	120.3(2)
O–C–C7	109.61(14)	C4–C3–C2	120.6(2)	C11–C12–C7	121.4(2)
O–C–C1	106.15(16)	C3–C4–C5	119.0(2)	C14–C13–C17	108.61(16)
C7–C–C1	108.43(14)	C4–C5–C6	121.1(2)	C14–C13–C	113.66(16)
O–C–C13	109.92(15)	C1–C6–C5	119.88(17)	C17–C13–C	112.13(17)
C7–C–C13	113.21(16)	C8–C7–C12	117.59(12)	C15–C14–C13	110.80(16)
C1–C–C13	109.27(15)	C8–C7–C	123.03(9)	N–C15–C14	111.72(17)
C–O–H	110.6(17)	C12–C7–C	119.26(16)	N–C16–C17	112.03(17)
C2–C1–C6	118.10(18)	C7–C8–C9	121.26(13)	C16–C17–C13	110.79(18)
C2–C1–C	120.78(19)	C8–C9–C10	119.6(2)		
C6–C1–C	121.12(17)	C11–C10–C9	119.9(2)		

(1-Methylpiperidin-4-yl)diphenylsilanol (N-Methyl-sila-azacyclonol, **21**)

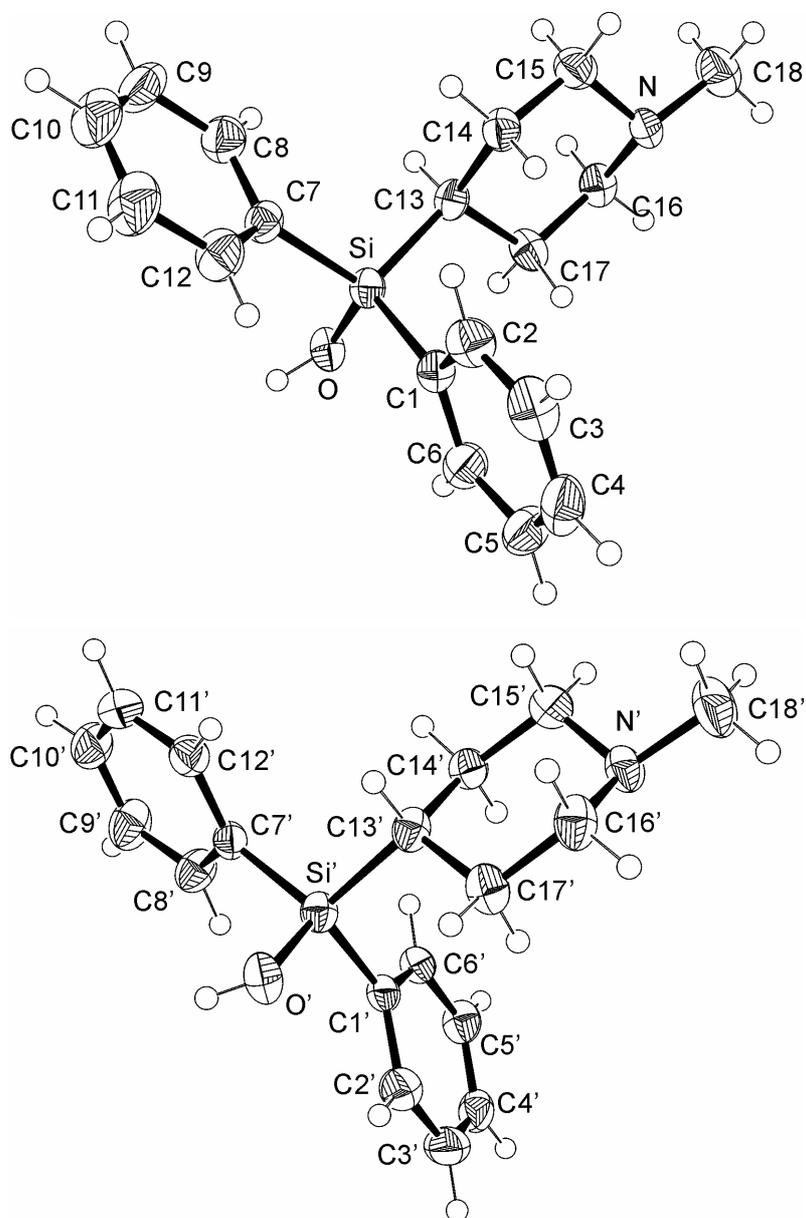


Abb. A2: Struktur von Molekül I (oben) und Molekül II (unten) im Kristall von **21**·CH₂Cl₂ mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome der Moleküle I und II im Kristall von $\mathbf{21} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. 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	-594(1)	-196(1)	2228(1)	28(1)	C4'	2935(2)	5267(4)	1560(2)	41(1)
O	-148(1)	-1028(2)	2910(1)	32(1)	C5'	3118(2)	5064(4)	2285(2)	37(1)
C1	-1036(2)	1034(3)	2529(2)	29(1)	C6'	3562(2)	4128(4)	2601(2)	33(1)
C2	-1566(2)	1792(4)	2049(2)	41(1)	C7'	4091(2)	1267(3)	3230(2)	29(1)
C3	-1843(2)	2735(4)	2285(2)	50(1)	C8'	3343(2)	1304(4)	3166(2)	38(1)
C4	-1607(2)	2993(4)	3005(3)	53(1)	C9'	3065(2)	629(4)	3576(2)	50(1)
C5	-1093(2)	2271(4)	3492(2)	51(1)	C10'	3529(2)	-131(4)	4066(2)	48(1)
C6	-824(2)	1315(4)	3257(2)	40(1)	C11'	4271(2)	-191(4)	4152(2)	48(1)
C7	-1329(2)	-1025(3)	1498(2)	31(1)	C12'	4544(2)	488(4)	3737(2)	36(1)
C8	-1136(2)	-1753(4)	1045(2)	44(1)	C13'	5434(2)	2602(3)	3122(2)	31(1)
C9	-1672(3)	-2392(4)	511(2)	59(1)	C14'	5491(2)	3437(3)	3737(2)	34(1)
C10	-2411(3)	-2299(5)	427(2)	61(2)	C15'	6276(1)	3925(2)	4090(1)	40(1)
C11	-2620(2)	-1598(4)	867(2)	58(2)	N'	6518(1)	4516(2)	3566(1)	35(1)
C12	-2090(2)	-958(4)	1392(2)	44(1)	C16'	6538(2)	3696(4)	3011(2)	39(1)
C13	118(2)	375(3)	1883(2)	29(1)	C17'	5765(2)	3187(4)	2621(2)	38(1)
C14	-212(2)	1195(3)	1227(2)	33(1)	C18'	7259(2)	5054(4)	3918(2)	53(1)
C15	388(1)	1742(2)	1011(1)	39(1)	C19	1357(2)	5758(4)	-673(2)	50(1)
N	922(1)	2394(2)	1612(1)	30(1)	C11	6193(1)	1475(2)	882(1)	87(1)
C16	1299(2)	1597(3)	2207(2)	34(1)	C12	4609(1)	1933(2)	188(1)	82(1)
C17	746(2)	1030(3)	2476(2)	34(1)	C19'	5333(3)	1252(7)	849(3)	109(2)
C18	1469(2)	3014(4)	1395(2)	50(1)	C11'	2028(1)	6822(1)	-260(1)	70(1)
Si'	4458(1)	2082(1)	2622(1)	30(1)	C12'	818(1)	5409(1)	-159(1)	67(1)
O'	4498(1)	1248(3)	1981(1)	38(1)	Si	-594(1)	-196(1)	2228(1)	28(1)
C1'	3833(2)	3354(3)	2218(2)	28(1)	O	-148(1)	-1028(2)	2910(1)	32(1)
C2'	3641(2)	3601(4)	1482(2)	42(1)	C1	-1036(2)	1034(3)	2529(2)	29(1)
C3'	3193(2)	4540(4)	1166(2)	46(1)	C2	-1566(2)	1792(4)	2049(2)	41(1)

Tab. A7: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Moleküle I und II im Kristall von $\mathbf{21} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Si-O	1.636(3)	C11-C12	1.384(5)	C3'-C4'	1.365(6)
Si-C1	1.866(4)	C13-C17	1.550(4)	C4'-C5'	1.387(5)
Si-C13	1.866(4)	C13-C14	1.557(5)	C5'-C6'	1.379(5)
Si-C7	1.884(3)	C14-C15	1.511(4)	C7'-C8'	1.399(5)
O-H	0.84(4)	C15-N	1.4747	C7'-C12'	1.400(5)
C1-C6	1.406(5)	N-C18	1.463(5)	C8'-C9'	1.375(5)
C1-C2	1.420(5)	N-C16	1.472(4)	C9'-C10'	1.376(6)
C2-C3	1.369(6)	C16-C17	1.507(5)	C10'-C11'	1.376(6)
C3-C4	1.381(6)	Si'-O'	1.631(3)	C11'-C12'	1.380(5)
C4-C5	1.385(6)	Si'-C7'	1.871(4)	C13'-C17'	1.529(5)
C5-C6	1.373(6)	Si'-C13'	1.876(3)	C13'-C14'	1.538(5)
C7-C8	1.383(5)	Si'-C1'	1.883(4)	C14'-C15'	1.522(4)
C7-C12	1.403(5)	O'-H'	0.81(4)	C15'-N'	1.4665
C8-C9	1.397(5)	C1'-C6'	1.398(5)	N'-C16'	1.473(5)
C9-C10	1.373(6)	C1'-C2'	1.416(5)	N'-C18'	1.478(4)
C10-C11	1.363(6)	C2'-C3'	1.387(6)	C16'-C17'	1.523(5)

C19–C11'	1.755(4)	C11–C10–C9	120.2(4)	C3'–C4'–C5'	119.8(4)
C19–C12'	1.758(4)	C10–C11–C12	120.1(4)	C6'–C5'–C4'	119.6(4)
C11–C19'	1.650(5)	C11–C12–C7	121.6(4)	C5'–C6'–C1'	122.6(3)
C12–C19'	1.725(5)	C17–C13–C14	108.5(3)	C8'–C7'–C12'	115.6(4)
		C17–C13–Si	111.0(2)	C8'–C7'–Si'	123.1(3)
O–Si–C1	109.68(15)	C14–C13–Si	113.6(2)	C12'–C7'–Si'	121.0(3)
O–Si–C13	106.58(14)	C15–C14–C13	112.2(2)	C9'–C8'–C7'	122.7(4)
C1–Si–C13	109.54(18)	N–C15–C14	110.78(15)	C8'–C9'–C10'	119.7(4)
O–Si–C7	111.72(16)	C18–N–C16	110.6(2)	C11'–C10'–C9'	119.7(4)
C1–Si–C7	109.73(16)	C18–N–C15	111.53(18)	C10'–C11'–C12'	120.1(4)
C13–Si–C7	109.53(16)	C16–N–C15	109.58(17)	C11'–C12'–C7'	122.1(4)
Si–O–H	118(2)	N–C16–C17	111.1(2)	C17'–C13'–C14'	109.1(3)
C6–C1–C2	115.4(4)	C16–C17–C13	113.0(3)	C17'–C13'–Si'	111.4(2)
C6–C1–Si	121.3(3)	O'–Si'–C7'	110.83(16)	C14'–C13'–Si'	113.2(2)
C2–C1–Si	123.2(3)	O'–Si'–C13'	106.55(15)	C15'–C14'–C13'	112.0(3)
C3–C2–C1	121.8(4)	C7'–Si'–C13'	110.69(15)	N'–C15'–C14'	110.94(18)
C2–C3–C4	120.9(4)	O'–Si'–C1'	109.08(15)	C15'–N'–C16'	110.3(2)
C3–C4–C5	119.1(4)	C7'–Si'–C1'	109.85(16)	C15'–N'–C18'	110.8(2)
C6–C5–C4	120.1(4)	C13'–Si'–C1'	109.77(17)	C16'–N'–C18'	110.2(3)
C5–C6–C1	122.6(4)	Si'–O'–H'	121(3)	N'–C16'–C17'	110.3(3)
C8–C7–C12	116.7(3)	C6'–C1'–C2'	116.0(3)	C16'–C17'–C13'	113.2(3)
C8–C7–Si	121.0(3)	C6'–C1'–Si'	124.7(3)	C11'–C19'–C12'	111.8(2)
C12–C7–Si	122.3(3)	C2'–C1'–Si'	119.3(3)	C11–C19'–C12	118.4(4)
C7–C8–C9	121.7(4)	C3'–C2'–C1'	121.1(4)		
C10–C9–C8	119.7(5)	C4'–C3'–C2'	120.8(4)		

2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propan-1-ol (Majantol, 22)

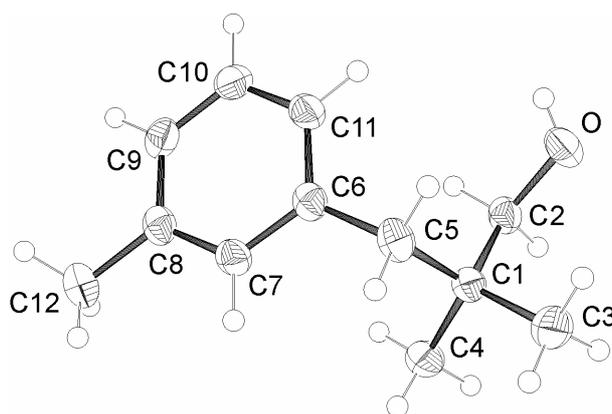


Abb. A3: Struktur von **22** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **22**. 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	894(1)	7541(1)	806(1)	29(1)	C8	2067(1)	6088(1)	5368(1)	31(1)
C2	773(1)	8979(1)	1285(1)	30(1)	C9	1912(1)	6887(1)	6466(1)	35(1)
C3	506(1)	7186(2)	-735(2)	42(1)	C10	1405(1)	7518(1)	6140(2)	39(1)
C4	1482(1)	7539(2)	626(2)	38(1)	C11	1049(1)	7375(1)	4714(2)	34(1)
C5	819(1)	6466(1)	2001(1)	33(1)	C12	2608(1)	5356(2)	5719(2)	40(1)
C6	1197(1)	6607(1)	3575(1)	28(1)	O1A	208(1)	9201(1)	1235(2)	43(1)
C7	1706(1)	5971(1)	3936(1)	30(1)	O1	208(1)	9201(1)	1235(2)	43(1)

Tab. A9: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **22**.

C1–C2	1.5225(17)	O1A–H1A	0.81(4)	C11–C6–C5	121.45(11)
C1–C4	1.5266(17)	O1A–H1	0.78(4)	C8–C7–C6	122.45(11)
C1–C3	1.5272(17)			C7–C8–C9	118.25(11)
C1–C5	1.5475(17)	C2–C1–C4	107.18(10)	C7–C8–C12	120.61(11)
C2–O1A	1.4264(16)	C2–C1–C3	109.88(10)	C9–C8–C12	121.14(11)
C5–C6	1.5060(17)	C4–C1–C3	108.91(10)	C10–C9–C8	120.34(12)
C6–C7	1.3889(17)	C2–C1–C5	111.46(10)	C11–C10–C9	120.48(12)
C6–C11	1.3912(18)	C4–C1–C5	110.91(10)	C10–C11–C6	120.70(12)
C7–C8	1.3881(18)	C3–C1–C5	108.47(10)	C2–O1A–H1A	114(3)
C8–C9	1.3884(18)	O1A–C2–C1	113.39(11)	C2–O1A–H1	114(3)
C8–C12	1.4994(18)	C6–C5–C1	115.80(10)	H1A–O1A–H1	116(4)
C9–C10	1.381(2)	C7–C6–C11	117.76(11)		
C10–C11	1.380(2)	C7–C6–C5	120.79(11)		

(Hydroxymethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)silan (Sila-Majantol, 23)

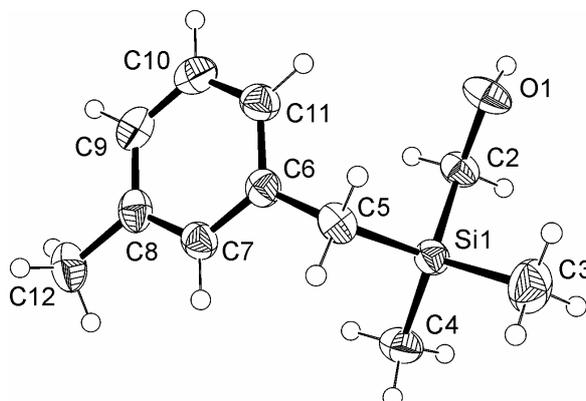
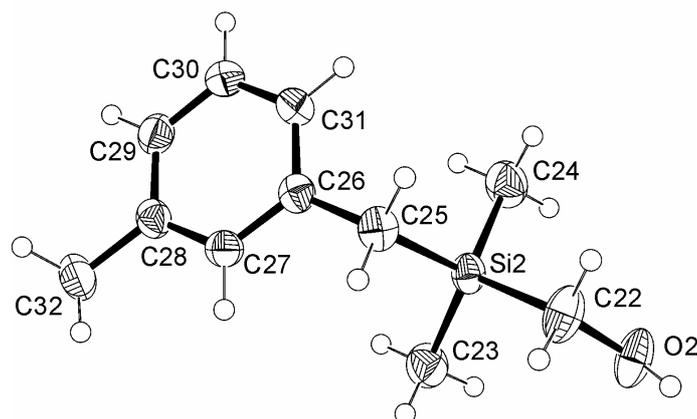


Abb. A4: Struktur von Molekül I im Kristall von **23** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%)



Fortsetzung von **Abb. A4**: Struktur von Molekül II im Kristall von **23** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome der Moleküle I und II im Kristall von **23**. 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}
C2	6220(2)	1709(1)	-2104(2)	36(1)	C24	1517(2)	3239(1)	1798(2)	50(1)
C3	8369(2)	2218(1)	-68(3)	60(1)	C25	678(2)	3441(1)	-1487(2)	38(1)
C4	8390(2)	1107(1)	-478(2)	46(1)	C26	-272(2)	3856(1)	-1157(2)	32(1)
C5	6150(2)	1602(1)	1316(2)	37(1)	C27	-85(2)	4315(1)	-1785(2)	34(1)
C6	5093(2)	1205(1)	1151(2)	34(1)	C28	-940(2)	4705(1)	-1492(2)	35(1)
C7	5358(2)	741(1)	1697(2)	37(1)	C29	-1991(2)	4635(1)	-520(2)	39(1)
C8	4399(2)	367(1)	1576(2)	40(1)	C30	-2200(2)	4182(1)	119(2)	40(1)
C9	3141(2)	464(1)	858(2)	45(1)	C31	-1347(2)	3795(1)	-206(2)	37(1)
C10	2856(2)	920(1)	284(2)	46(1)	C32	-744(2)	5191(1)	-2235(2)	48(1)
C11	3815(2)	1291(1)	434(2)	41(1)	O1	5362(1)	2131(1)	-2093(1)	43(1)
C12	4708(2)	-127(1)	2248(2)	53(1)	O2	4386(2)	2739(1)	19(1)	49(1)
C22	3128(2)	2834(1)	-807(2)	47(1)	Si1	7299(1)	1659(1)	-312(1)	33(1)
C23	3283(2)	3915(1)	-27(2)	47(1)	Si2	2165(1)	3369(1)	-85(1)	32(1)

Tab. A11: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **23**.

C2–O1	1.4304(19)	C10–C11	1.387(3)	C29–C30	1.389(2)
C2–Si1	1.8823(17)	C22–O2	1.428(2)	C30–C31	1.388(2)
C3–Si1	1.865(2)	C22–Si2	1.8738(18)		
C4–Si1	1.8614(19)	C23–Si2	1.854(2)	O1–C2–Si1	111.06(10)
C5–C6	1.504(2)	C24–Si2	1.8567(19)	C6–C5–Si1	114.36(11)
C5–Si1	1.8792(19)	C25–C26	1.506(2)	C7–C6–C11	117.82(16)
C6–C7	1.387(2)	C25–Si2	1.8842(18)	C7–C6–C5	121.15(15)
C6–C11	1.395(2)	C26–C31	1.387(2)	C11–C6–C5	121.03(15)
C7–C8	1.389(2)	C26–C27	1.395(2)	C6–C7–C8	122.56(16)
C8–C9	1.384(3)	C27–C28	1.391(2)	C9–C8–C7	118.30(16)
C8–C12	1.511(3)	C28–C29	1.384(3)	C9–C8–C12	120.91(17)
C9–C10	1.379(3)	C28–C32	1.506(2)	C7–C8–C12	120.77(17)

C10–C9–C8	120.42(18)	C29–C28–C27	118.36(15)	C4–Si1–C2	106.99(8)
C9–C10–C11	120.64(17)	C29–C28–C32	120.80(16)	C3–Si1–C2	109.09(9)
C10–C11–C6	120.25(17)	C27–C28–C32	120.83(16)	C5–Si1–C2	109.53(8)
O2–C22–Si2	113.41(11)	C28–C29–C30	120.59(17)	C23–Si2–C24	110.60(9)
C26–C25–Si2	114.28(10)	C31–C30–C29	120.12(17)	C23–Si2–C22	110.00(10)
C31–C26–C27	118.10(15)	C26–C31–C30	120.63(16)	C24–Si2–C22	110.87(10)
C31–C26–C25	121.02(15)	C4–Si1–C3	111.25(11)	C23–Si2–C25	111.55(8)
C27–C26–C25	120.88(15)	C4–Si1–C5	110.87(8)	C24–Si2–C25	109.95(9)
C28–C27–C26	122.18(16)	C3–Si1–C5	109.06(10)	C22–Si2–C25	103.68(7)

(Hydroxymethyl)dimethyl(3-methylbenzyl)german (Germa-Majantol, **24**)

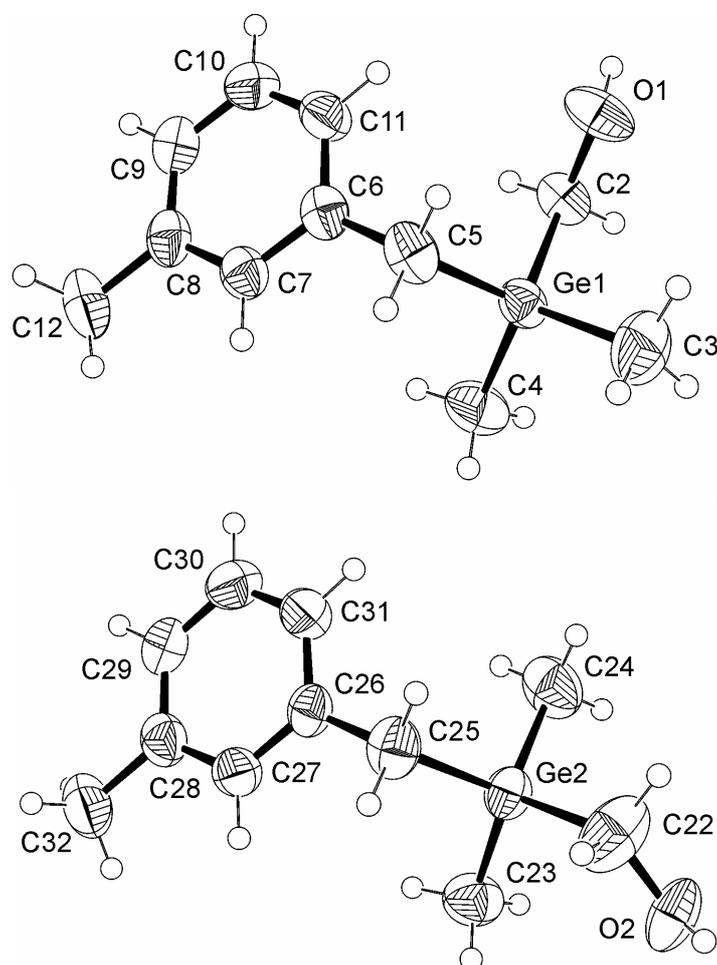


Abb. A5: Struktur von Molekül I (oben) und Molekül II (unten) im Kristall von **24** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome der Moleküle I und II im Kristall von **24**. 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}
C2	6491(4)	3278(1)	7011(3)	50(1)	C24	1177(5)	3200(2)	7986(4)	76(1)
C3	8376(5)	2797(2)	4579(5)	78(1)	C25	969(4)	3406(1)	11438(4)	58(1)
C4	8379(5)	3944(1)	5127(5)	70(1)	C26	-34(4)	3812(1)	11231(3)	47(1)
C5	5785(4)	3420(1)	3578(3)	54(1)	C27	260(4)	4278(1)	11736(3)	52(1)
C6	4811(4)	3825(1)	3887(3)	45(1)	C28	-660(4)	4658(1)	11593(4)	55(1)
C7	4977(4)	4279(1)	3247(3)	49(1)	C29	-1893(4)	4568(2)	10865(4)	61(1)
C8	4082(4)	4664(1)	3514(3)	52(1)	C30	-2200(4)	4117(2)	10317(4)	65(1)
C9	3030(4)	4589(1)	4484(4)	58(1)	C31	-1292(4)	3742(1)	10511(4)	58(1)
C10	2857(4)	4142(2)	5140(4)	60(1)	C32	-325(5)	5151(2)	12237(4)	76(1)
C11	3718(4)	3765(1)	4837(4)	54(1)	O1	5646(3)	2858(1)	7054(2)	64(1)
C12	4292(5)	5145(1)	2759(4)	73(1)	O2	4674(3)	2771(1)	9902(3)	65(1)
C22	3318(5)	2757(2)	10357(6)	89(2)	Ge1	7274(1)	3360(1)	5053(1)	45(1)
C23	3401(5)	3885(1)	9572(4)	68(1)	Ge2	2232(1)	3326(1)	9793(1)	47(1)

Tab. A13: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **24**.

C2–O1	1.424(4)	C27–C28	1.386(5)	C27–C26–C25	121.4(3)
C2–Ge1	1.951(3)	C28–C29	1.383(5)	C31–C26–C25	121.6(3)
C3–Ge1	1.944(4)	C28–C32	1.511(5)	C28–C27–C26	122.8(3)
C4–Ge1	1.940(4)	C29–C30	1.369(5)	C29–C28–C27	117.6(3)
C5–C6	1.499(5)	C30–C31	1.371(5)	C29–C28–C32	121.6(4)
C5–Ge1	1.956(4)			C27–C28–C32	120.8(4)
C6–C7	1.389(4)	O1–C2–Ge1	111.0(2)	C30–C29–C28	121.1(4)
C6–C11	1.393(5)	C6–C5–Ge1	113.7(2)	C29–C30–C31	120.2(4)
C7–C8	1.401(5)	C7–C6–C11	117.4(3)	C30–C31–C26	121.2(4)
C8–C9	1.379(5)	C7–C6–C5	121.0(3)	C4–Ge1–C3	111.1(2)
C8–C12	1.508(5)	C11–C6–C5	121.5(3)	C4–Ge1–C2	107.16(16)
C9–C10	1.379(5)	C6–C7–C8	122.2(3)	C3–Ge1–C2	109.57(18)
C10–C11	1.371(5)	C9–C8–C7	118.1(3)	C4–Ge1–C5	111.08(18)
C22–O2	1.396(6)	C9–C8–C12	121.9(4)	C3–Ge1–C5	108.99(18)
C22–Ge2	1.956(4)	C7–C8–C12	119.9(4)	C2–Ge1–C5	108.86(16)
C23–Ge2	1.933(4)	C8–C9–C10	120.5(4)	C23–Ge2–C24	111.14(18)
C24–Ge2	1.939(4)	C11–C10–C9	120.8(3)	C23–Ge2–C22	110.4(2)
C25–C26	1.499(5)	C10–C11–C6	120.9(3)	C24–Ge2–C22	110.5(2)
C25–Ge2	1.961(4)	O2–C22–Ge2	114.5(3)	C23–Ge2–C25	111.80(18)
C26–C27	1.391(5)	C26–C25–Ge2	114.3(2)	C24–Ge2–C25	108.83(18)
C26–C31	1.391(5)	C27–C26–C31	117.0(3)	C22–Ge2–C25	103.95(18)

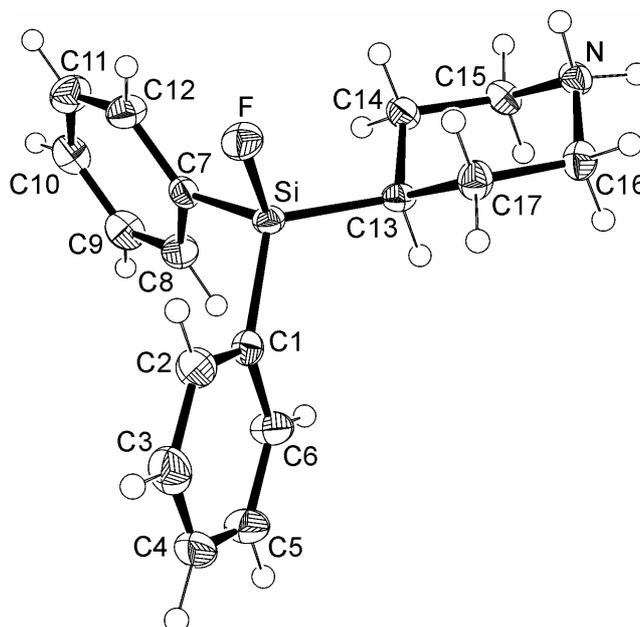
4-(Fluordiphenylsilyl)piperidiniumchlorid (**46**)


Abb. A6: Struktur des Kations von **46** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **46**. 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	2157(1)	8092(1)	3943(1)	26(1)	C8	-1594(1)	14300(4)	324(2)	30(1)
Si	-509(1)	16930(1)	1841(1)	19(1)	C9	-2163(1)	13919(4)	-627(2)	37(1)
F	-131(1)	19211(2)	1765(1)	28(1)	C10	-2344(1)	15535(4)	-1394(2)	38(1)
N	1610(1)	13068(4)	3509(1)	24(1)	C11	-1959(1)	17491(4)	-1212(2)	38(1)
C1	-874(1)	17569(3)	2726(2)	21(1)	C12	-1397(1)	17881(4)	-254(2)	29(1)
C2	-706(1)	19552(4)	3308(2)	29(1)	C13	168(1)	14658(3)	2381(1)	21(1)
C3	-968(1)	19997(4)	3982(2)	34(1)	C14	670(1)	14681(4)	1916(2)	26(1)
C4	-1409(1)	18446(4)	4091(2)	31(1)	C15	1224(1)	12859(4)	2371(2)	27(1)
C5	-1580(1)	16462(4)	3532(2)	32(1)	C16	1137(1)	12965(4)	3979(1)	25(1)
C6	-1322(1)	16038(4)	2849(2)	28(1)	C17	589(1)	14815(4)	3555(2)	24(1)
C7	-1205(1)	16297(3)	531(2)	23(1)					

Tab. A15: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **46**.

Si-F	1.6084(13)	N-C15	1.496(3)	C7-C12	1.395(3)
Si-C7	1.860(2)	C1-C2	1.397(3)	C7-C8	1.399(3)
Si-C1	1.862(2)	C1-C6	1.403(3)	C8-C9	1.393(3)
Si-C13	1.872(2)	C2-C3	1.387(3)	C9-C10	1.391(4)
N-H2N	0.91(3)	C3-C4	1.388(3)	C10-C11	1.377(4)
N-H1N	0.94(3)	C4-C5	1.382(3)	C11-C12	1.394(3)
N-C16	1.490(3)	C5-C6	1.388(3)	C13-C14	1.540(3)

C13–C17	1.543(3)	H2N–N–C15	108.5(16)	C8–C7–Si	120.83(16)
C14–C15	1.518(3)	H1N–N–C15	107.9(15)	C9–C8–C7	121.2(2)
C16–C17	1.519(3)	C16–N–C15	112.06(15)	C10–C9–C8	119.7(2)
F–Si–C7	106.78(8)	C2–C1–C6	117.2(2)	C11–C10–C9	120.0(2)
F–Si–C1	106.29(8)	C2–C1–Si	121.91(16)	C10–C11–C12	120.2(2)
C7–Si–C1	111.51(9)	C6–C1–Si	120.87(15)	C11–C12–C7	121.1(2)
F–Si–C13	107.68(8)	C3–C2–C1	121.6(2)	C14–C13–C17	109.29(16)
C7–Si–C13	113.43(9)	C2–C3–C4	119.9(2)	C14–C13–Si	112.55(13)
C1–Si–C13	110.74(9)	C5–C4–C3	119.7(2)	C17–C13–Si	111.93(14)
H2N–N–H1N	112(2)	C4–C5–C6	120.1(2)	C15–C14–C13	112.23(17)
H2N–N–C16	109.8(17)	C5–C6–C1	121.4(2)	N–C15–C14	110.69(18)
H1N–N–C16	107.0(16)	C12–C7–C8	117.89(19)	N–C16–C17	110.96(17)
		C12–C7–Si	121.05(16)	C16–C17–C13	111.19(17)

Methoxydiphenyl(piperidin-4-yl)silan (47)

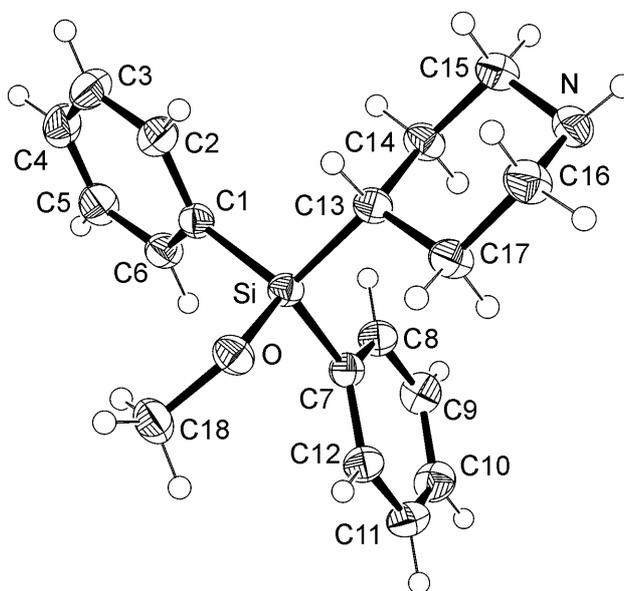


Abb. A7: Struktur von **47** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

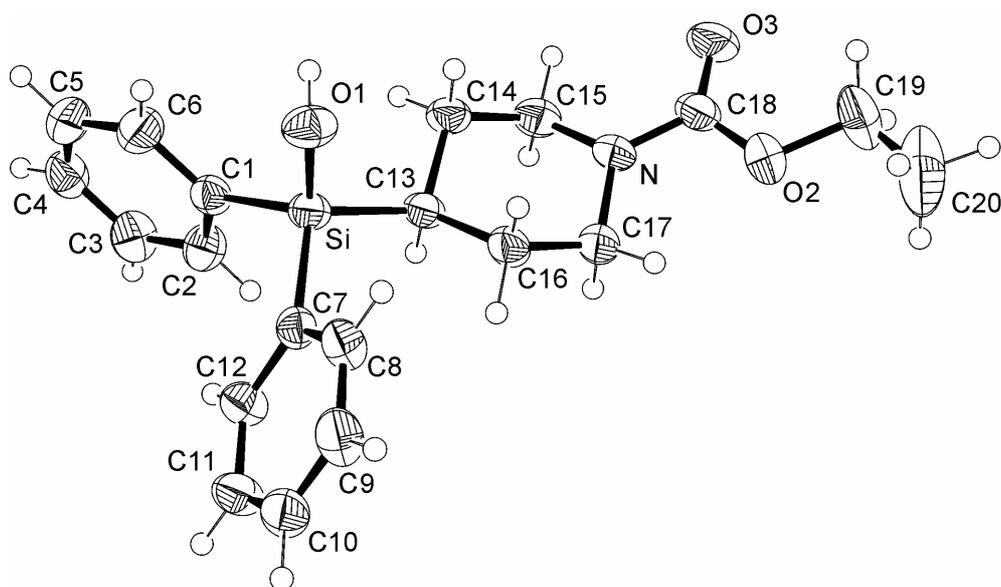
Tab. A16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **47**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C1	1754(2)	9921(2)	2445(1)	27(1)	C8	2756(2)	6097(2)	3885(1)	32(1)
C2	517(2)	11450(2)	2212(1)	36(1)	C9	3587(2)	4693(2)	4505(1)	37(1)
C3	240(2)	12855(2)	2672(2)	44(1)	C10	5012(2)	3385(2)	3837(1)	39(1)
C4	1212(2)	12781(2)	3372(1)	43(1)	C11	5583(2)	3460(2)	2553(1)	37(1)
C5	2435(2)	11292(2)	3629(1)	39(1)	C12	4739(2)	4862(2)	1939(1)	31(1)
C6	2693(2)	9884(2)	3179(1)	32(1)	C13	88(2)	8205(2)	1695(1)	27(1)
C7	3315(2)	6214(2)	2583(1)	26(1)	C14	-1230(2)	8339(2)	3000(1)	31(1)

C15	-2905(2)	8443(2)	2941(1)	33(1)	N	-2518(1)	7022(2)	2317(1)	35(1)
C16	-1403(2)	6977(2)	1032(1)	37(1)	O	3362(1)	7957(1)	259(1)	30(1)
C17	340(2)	6806(2)	1009(1)	32(1)	Si	2168(1)	8068(1)	1728(1)	24(1)
C18	4995(2)	8018(2)	-163(1)	38(1)					

Tab. A17: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **47**.

C1–C2	1.4011(19)	C16–C17	1.5275(17)	C11–C12–C7	121.60(12)
C1–C6	1.4047(18)	C18–O	1.4256(16)	C17–C13–C14	109.87(11)
C1–Si	1.8737(14)	N–H	0.893(17)	C17–C13–Si	113.43(8)
C2–C3	1.384(2)	O–Si	1.6478(10)	C14–C13–Si	112.26(8)
C3–C4	1.385(2)			C15–C14–C13	110.96(10)
C4–C5	1.383(2)	C2–C1–C6	116.55(13)	N–C15–C14	109.53(11)
C5–C6	1.388(2)	C2–C1–Si	120.29(10)	N–C16–C17	109.49(11)
C7–C12	1.3993(18)	C6–C1–Si	123.09(10)	C16–C17–C13	110.79(11)
C7–C8	1.4069(17)	C3–C2–C1	121.92(14)	H–N–C15	111.6(11)
C7–Si	1.8709(14)	C2–C3–C4	120.14(15)	H–N–C16	108.1(11)
C8–C9	1.3884(19)	C5–C4–C3	119.58(14)	C15–N–C16	111.05(11)
C9–C10	1.387(2)	C4–C5–C6	120.04(14)	C18–O–Si	123.46(8)
C10–C11	1.386(2)	C5–C6–C1	121.75(13)	O–Si–C7	109.25(6)
C11–C12	1.3877(19)	C12–C7–C8	117.42(12)	O–Si–C13	104.22(5)
C13–C17	1.5358(19)	C12–C7–Si	120.63(9)	C7–Si–C13	112.55(6)
C13–C14	1.5375(16)	C8–C7–Si	121.92(10)	O–Si–C1	110.95(5)
C13–Si	1.8726(12)	C9–C8–C7	121.24(12)	C7–Si–C1	109.47(6)
C14–C15	1.5246(17)	C10–C9–C8	119.80(12)	C13–Si–C1	110.31(6)
C15–N	1.4613(19)	C11–C10–C9	120.23(13)		
C16–N	1.4632(17)	C10–C11–C12	119.70(13)		

[1-(Ethoxycarbonyl)piperidin-4-yl]diphenylsilanol (49)

Abb. A8: Struktur von **49** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

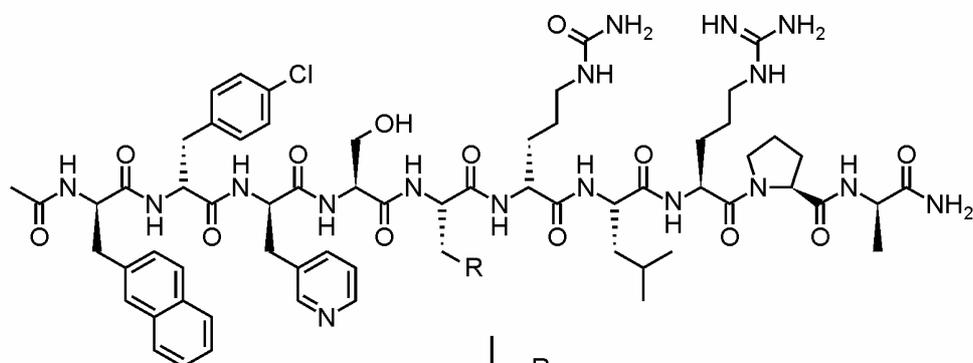
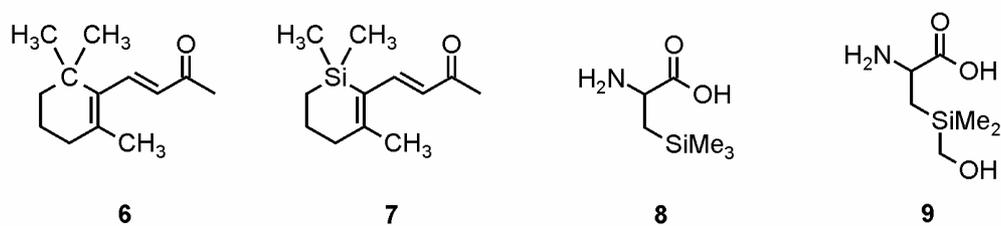
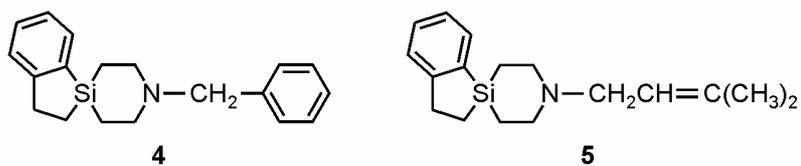
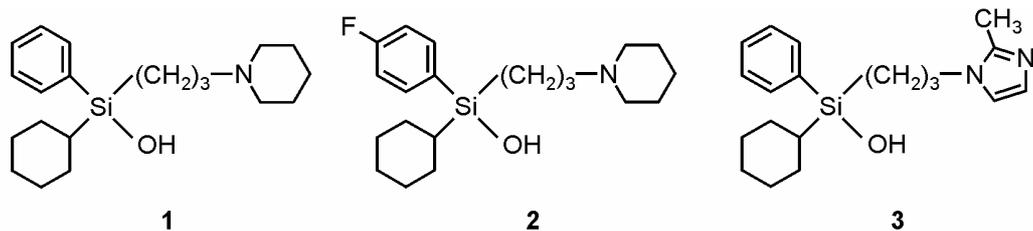
Tab. A18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **49**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	7347(1)	7801(1)	2216(1)	36(1)	C9	5598(2)	7067(3)	-228(3)	53(1)
O1	6964(2)	9553(2)	1387(2)	48(1)	C10	6461(3)	5802(3)	-344(3)	52(1)
O2	1132(2)	8150(2)	6756(2)	58(1)	C11	7616(3)	5142(3)	270(2)	49(1)
O3	2374(2)	8784(2)	7677(2)	65(1)	C12	7904(2)	5738(3)	1013(2)	43(1)
N	3547(2)	7692(2)	6149(2)	43(1)	C13	6086(2)	7215(2)	4007(2)	35(1)
C1	9270(2)	7198(2)	2373(2)	37(1)	C14	6029(2)	8049(2)	4847(2)	40(1)
C2	9809(2)	5784(3)	3165(2)	45(1)	C15	4988(2)	7580(3)	6273(2)	44(1)
C3	11248(2)	5344(3)	3233(3)	51(1)	C16	4534(2)	7342(3)	3955(2)	44(1)
C4	12179(2)	6317(3)	2506(3)	50(1)	C17	3506(2)	6896(3)	5393(3)	50(1)
C5	11681(2)	7719(3)	1716(3)	57(1)	C18	2362(2)	8245(3)	6924(2)	46(1)
C6	10233(2)	8156(3)	1653(3)	52(1)	C19	-224(3)	8795(4)	7477(4)	87(1)
C7	7045(2)	7010(2)	1159(2)	35(1)	C20	-1388(3)	8786(5)	6982(5)	112(2)
C8	5888(2)	7663(3)	508(2)	44(1)					

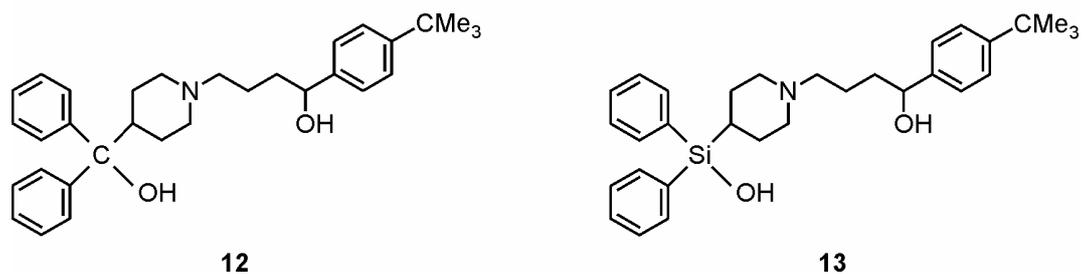
Tab. A19: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **49**.

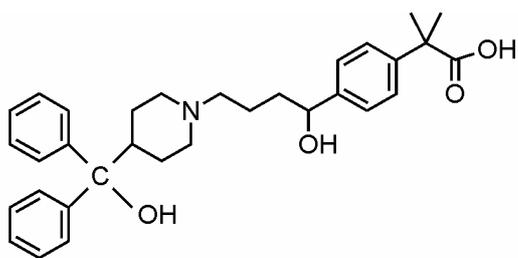
Si-O1	1.6342(18)	C13-C14	1.531(3)	C4-C5-C6	120.0(2)
Si-C7	1.867(2)	C13-C16	1.536(3)	C1-C6-C5	121.5(2)
Si-C1	1.873(2)	C14-C15	1.515(3)	C12-C7-C8	117.0(2)
Si-C13	1.883(2)	C16-C17	1.517(3)	C12-C7-Si	122.70(16)
O1-H	0.86(4)	C19-C20	1.457(5)	C8-C7-Si	120.22(17)
O2-C18	1.347(3)			C9-C8-C7	121.5(2)
O2-C19	1.454(3)	O1-Si-C7	105.46(10)	C8-C9-C10	120.0(2)
O3-C18	1.216(3)	O1-Si-C1	111.46(10)	C11-C10-C9	119.9(2)
N-C18	1.344(3)	C7-Si-C1	110.55(10)	C10-C11-C12	120.1(2)
N-C17	1.454(3)	O1-Si-C13	110.26(10)	C11-C12-C7	121.4(2)
N-C15	1.460(3)	C7-Si-C13	109.66(9)	C14-C13-C16	108.61(17)
C1-C6	1.386(3)	C1-Si-C13	109.38(10)	C14-C13-Si	113.33(14)
C1-C2	1.388(3)	H-O1-Si	112(2)	C16-C13-Si	112.10(15)
C2-C3	1.387(3)	C18-O2-C19	116.7(2)	C15-C14-C13	112.44(18)
C3-C4	1.374(4)	C18-N-C17	123.8(2)	N-C15-C14	110.52(18)
C4-C5	1.369(4)	C18-N-C15	120.1(2)	C17-C16-C13	112.38(19)
C5-C6	1.393(3)	C17-N-C15	114.70(18)	N-C17-C16	110.96(19)
C7-C12	1.399(3)	C6-C1-C2	117.1(2)	O3-C18-N	125.1(2)
C7-C8	1.405(3)	C6-C1-Si	120.49(18)	O3-C18-O2	123.2(2)
C8-C9	1.381(3)	C2-C1-Si	122.38(16)	N-C18-O2	111.7(2)
C9-C10	1.383(4)	C3-C2-C1	121.7(2)	O2-C19-C20	107.8(3)
C10-C11	1.380(4)	C4-C3-C2	120.0(2)		
C11-C12	1.387(3)	C5-C4-C3	119.8(2)		

ANHANG B: FORMELREGISTER

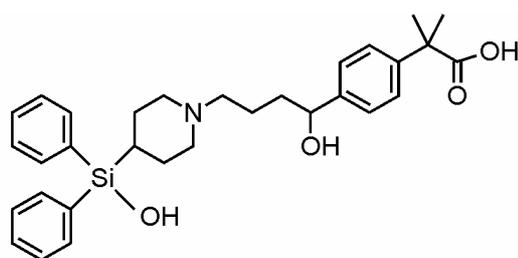


	R
10	CMe ₃
11	SiMe ₃

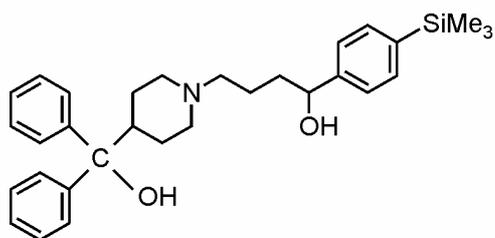




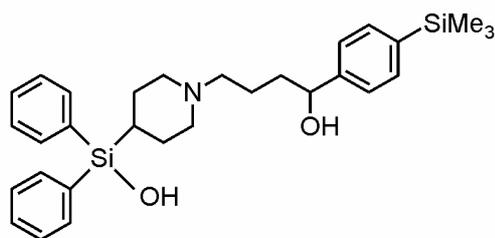
14



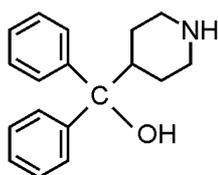
15



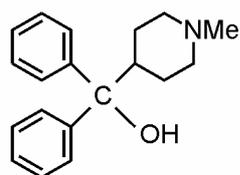
16



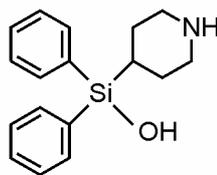
17



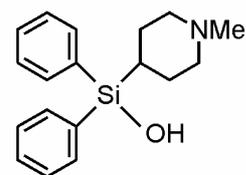
18



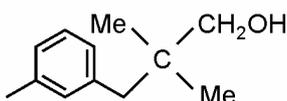
19



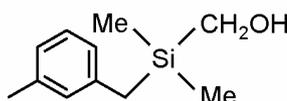
20



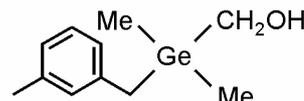
21



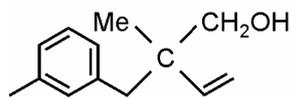
22



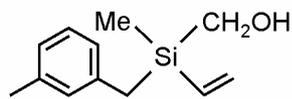
23



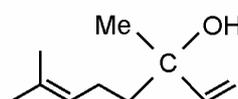
24



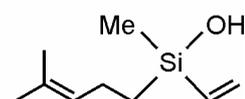
25



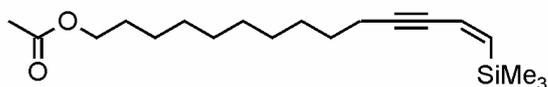
26



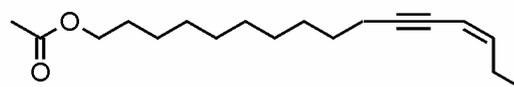
27



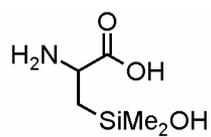
28



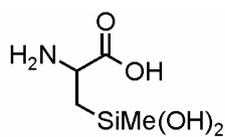
29



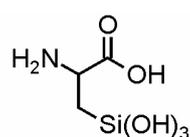
30



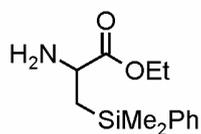
31



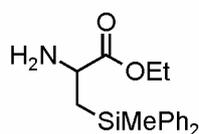
32



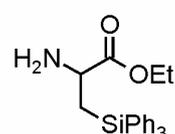
33



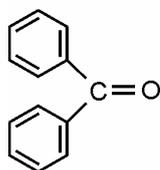
34



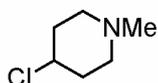
35



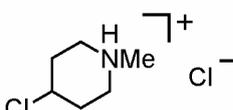
36



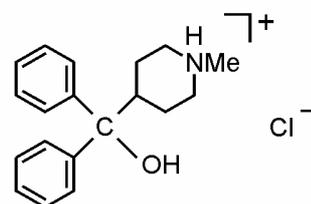
37



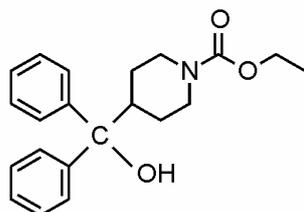
38



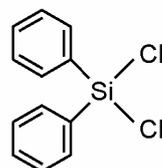
39



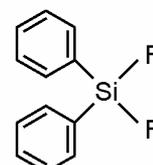
40



41



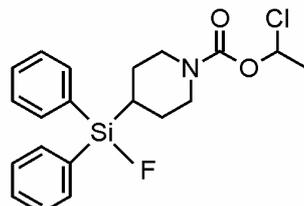
42



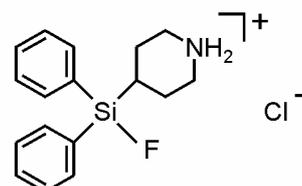
43



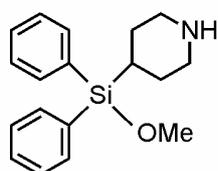
44



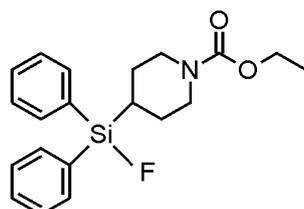
45



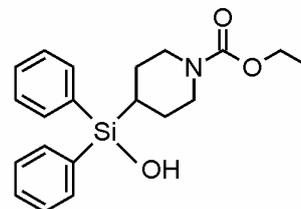
46



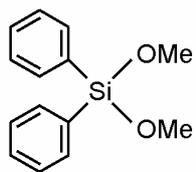
47



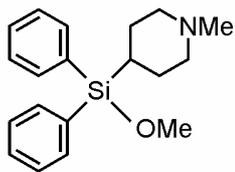
48



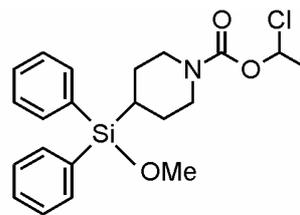
49



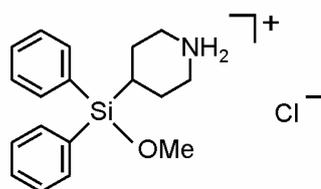
50



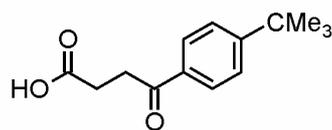
51



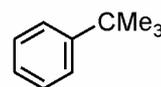
52



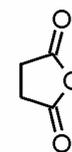
53



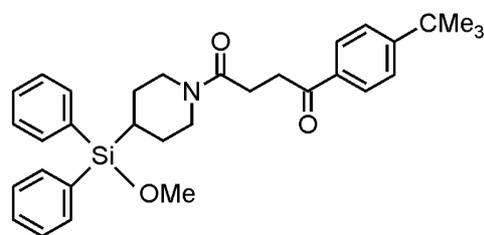
54



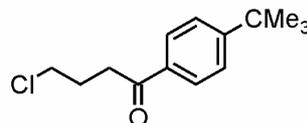
55



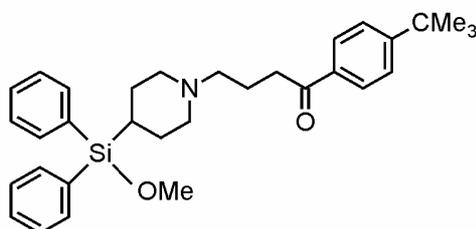
56



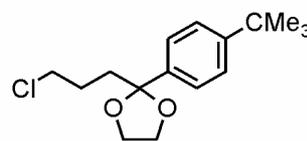
57



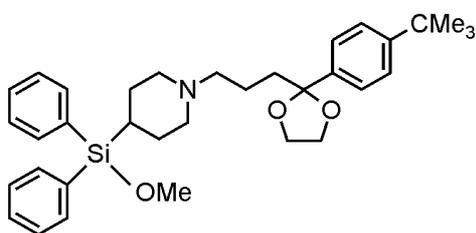
58



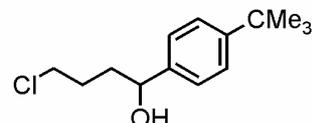
59



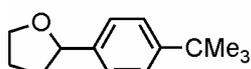
60



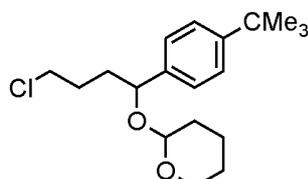
61



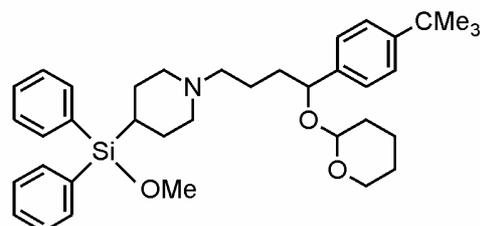
62



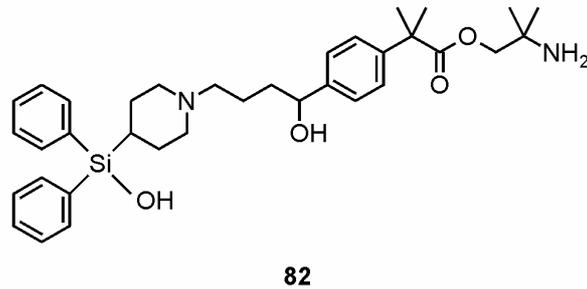
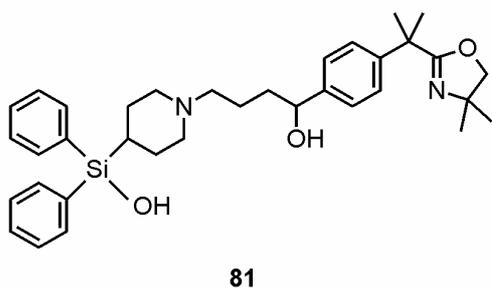
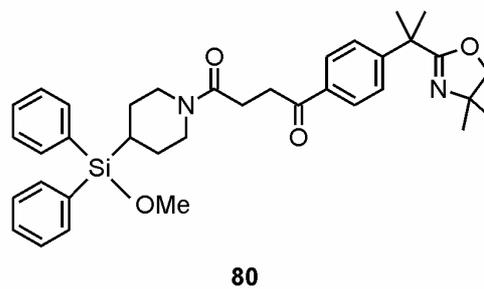
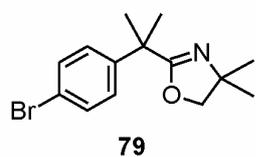
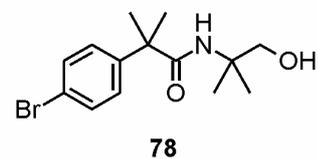
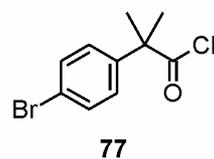
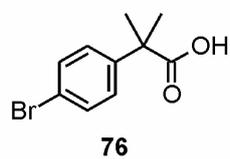
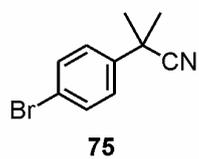
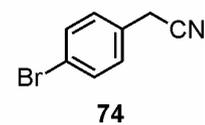
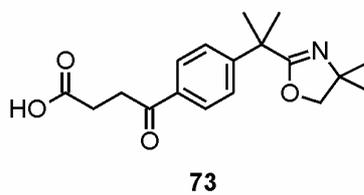
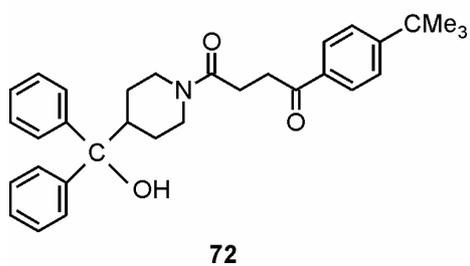
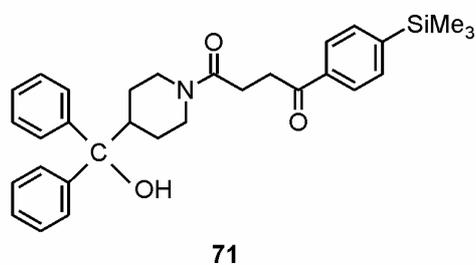
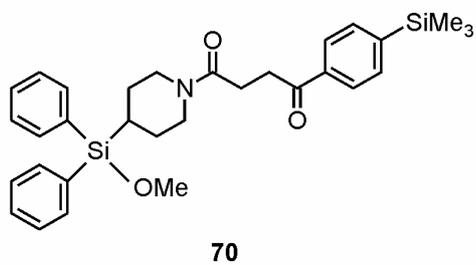
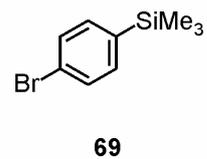
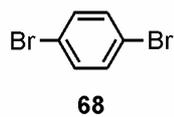
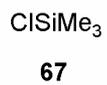
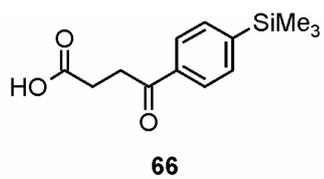
63

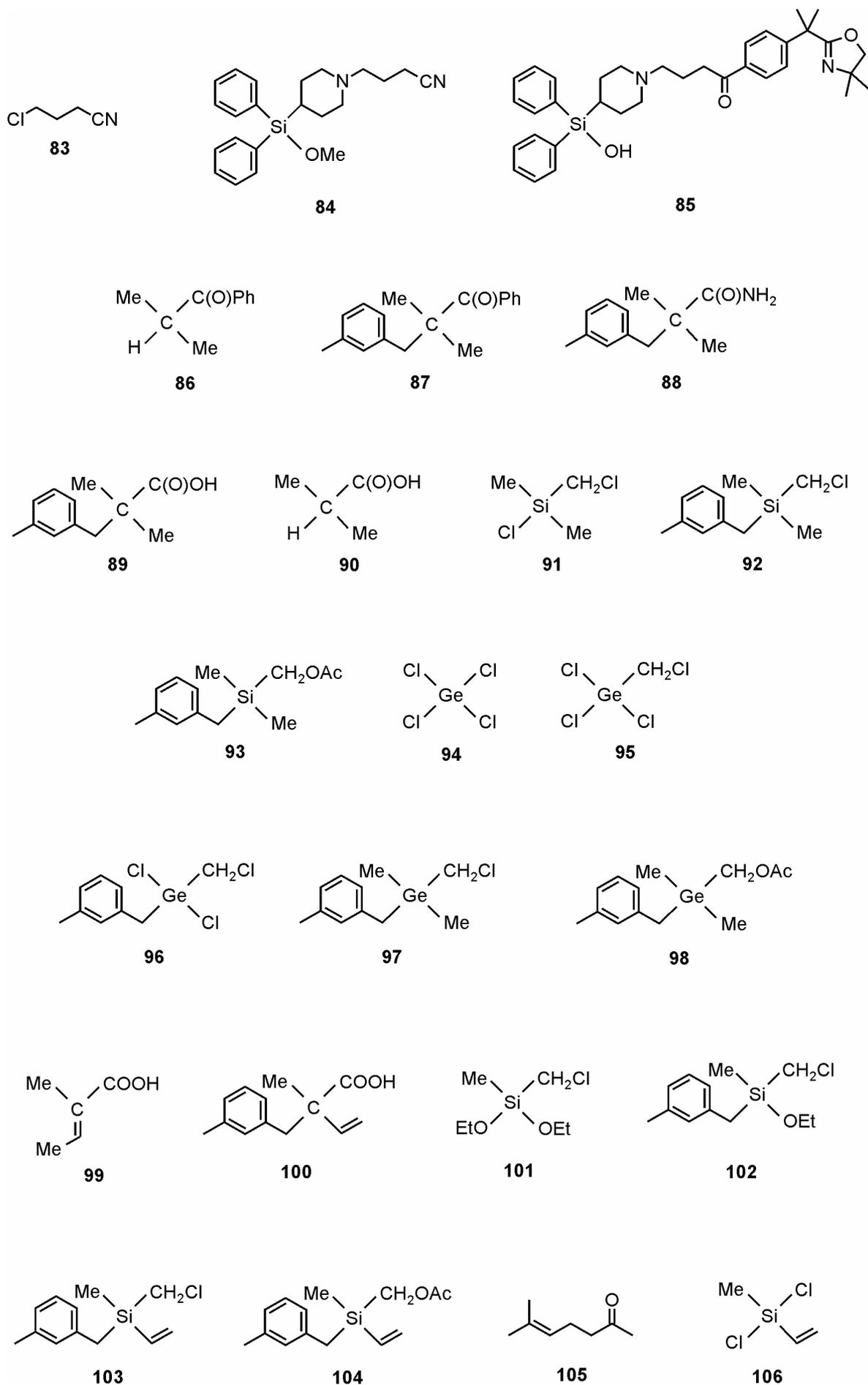


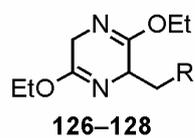
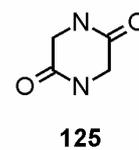
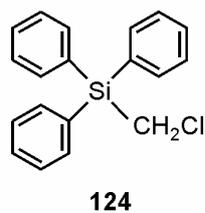
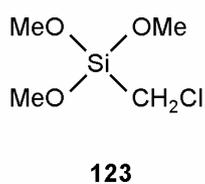
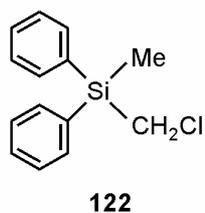
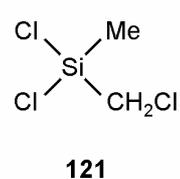
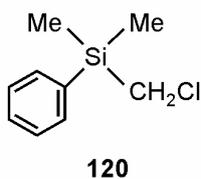
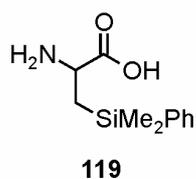
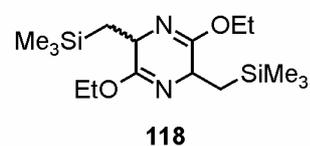
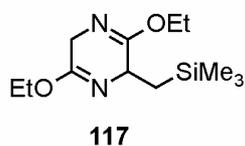
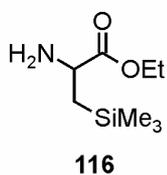
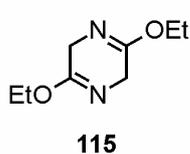
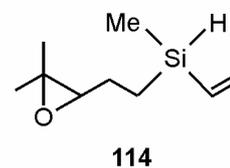
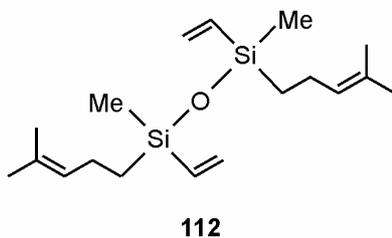
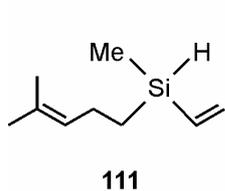
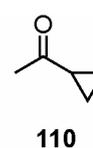
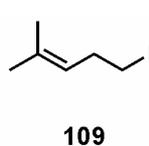
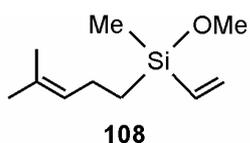
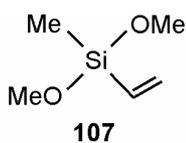
64



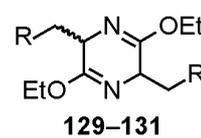
65







	R
34, 126, 129	SiMe ₂ Ph
35, 127, 130	SiMePh ₂
36, 128, 131	SiPh ₃



DANKSAGUNG

In erster Linie gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. R. Tacke für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit unter seiner Anleitung auszuführen. Auch für den immer freundlichen und entspannten Umgang sei ihm an dieser Stelle ein herzliches Dankeschön gesagt.

Den Herren T. Tolasch, Dr. F. Ibarra und Prof. Dr. W. Francke, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, bin ich ebenfalls zu großem Dank verpflichtet. Sie haben die elektroantennographischen Messungen mit den Seidenbienen der Art *Colletes cunicularius* durchgeführt.

Herr Dr. H. Surburg, Symrise GmbH, Holzminden, hat seine geübte Nase zur Geruchsbeurteilung der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Riechstoffe bereitwillig zur Verfügung gestellt. Danke schön!

Herr Dr. R. Bertermann, Frau M.-L. Schäfer, Herr Dr. I. Richter und Herr Dr. W. Buchner zeichnen für die Aufnahme der NMR-Spektren verantwortlich. Dafür sei auch ihnen mein Dank ausgesprochen.

In die Geheimnisse des Massenspektrometers wurde ich dankenswerterweise von Herrn Dr. S. A. Wagner eingeführt, den ich im Falle seiner Abwesenheit hoffentlich würdig an diesem Gerät vertreten habe.

Herr Dr. C. Burschka und Herr M. Penka haben die im Laufe der Arbeit angefallenen Kristalle vermessen, obwohl es sich ausnahmslos „nur“ um tetravalente Siliciumspezies gehandelt hat. (Sie haben mir versichert, penta- und hexakoordinierte Verbindungen seien aus kristallographischer Sicht interessanter; umso mehr weiß ich ihre Arbeit zu schätzen.)

Sämtliche elementaranalytischen Messungen wurden von Frau R. Schedl und Herrn C.-P. Kneis durchgeführt. Hierfür herzlicheN Dank!

Hin und wieder aufgetretener Glasbruch wurde von Herrn B. Fertig „ungeschehen“ gemacht. Auch für diverse Spezialanfertigungen sei ihm hier gedankt. Unser gemeinsamer Auftritt im Bayern-1-Hörfunk wird unerreicht bleiben.

Unseren Laboranten Frau S. Scheckenbach, Herrn L. Richter und Herrn F. Möller sowie den Auszubildenden Frau N. Schoberth und Frau H. Kraft danke ich an dieser Stelle ganz außerordentlich für die durchgeführten Experimente, deren Resultate teilweise in diese Arbeit mit eingeflossen sind. In gleicher Weise waren Herr M. Hofmann und Frau S. Dragota am Entstehen dieser Arbeit beteiligt. Sie haben ihr Fortgeschrittenenpraktikum bei mir durchgeführt und wichtige Ergebnisse erarbeitet (und waren nicht unwesentlich am gemeinsamen Gewinn des Chem-Cups 2001 beteiligt).

Bei den Mitarbeitern des „Technischen Betriebs“, den Herrn W. Obert, M. Reinhardt, A. Ruf und A. Schertzer, möchte ich mich für die jederzeit kompetente Unterstützung und Hilfe bedanken. Unseren Sekretärinnen Frau U. Schumann, Frau S. Estenfelder, Frau L. Hamperl und Frau I. Pross sei an dieser Stelle aus gleichem Grunde ebenfalls vielfach gedankt.

Ein ganz besonders herzliches Dankeschön sei der über die Jahre wechselnden Besetzung des Labors 105 ausgesprochen: Frau Dr. B. Wagner, Herrn Ph.D. A. Stewart, Herrn M. Hofmann, Herrn G. Hadiprono und Herrn P. Hey.

Bei Fragen zu fachlichen Problemstellungen im allgemeinen und chromatographischen im speziellen durfte ich bei Herrn J. Daiß stets auf eine erschöpfende Antwort hoffen. Bei Herrn T. Heinrich fand ich zusätzlich bei Unklarheiten im schöngeistigen Bereich immer ein offenes Ohr und eine beinahe unerschöpfliche Quelle (gar nicht) sinnlosen Wissens.

Stilecht sollte dem Labor- und Spielestammtisch mit den Herren Dr. A. Biller, O. Seiler, R. Ilg und V. Müller, der durch Frau B. Wende, Frau B. Müller und Frau E. Erbach gesellschaftlich und optisch bereichert wurde, eigentlich ein „friesisch herbes“ Dankeschön zukommen, aber ein „herzliches“ trifft es besser!

Frau B. Müller und Herrn O. Seiler gebührt zusätzlicher Dank für das Korrekturlesen.

Herr D. Tebbe, Herr M. Büttner und Herr B. Nguyen sind vor kurzem zu unserer Arbeitsgruppe gestoßen und schicken sich an, die Lücke zu füllen, die ich hinterlasse ;-)

Allen oben genannten aktuellen Kollegen in unserer Arbeitsgruppe sowie den ehemaligen, die ich im Laufe der Jahre kennen lernen durfte, als da wären Herr Dr. A. Mattes, Herr E. Gottfried, Herr Dr. J. Heermann, Frau Dr. M. Pülm, Frau Dr. R. Neugebauer, Herr Dr. M. Merget, Herr Dr. T. Paschold, Frau M. Schäpertöns, Herr Dr. B. Ulmer, Herr Dr. T. Kornek, Frau Dr. M. & Herr Dr. R. Willeke, Frau Dr. V. I. Handmann und ganz besonders Herr Dr. I. Richter, gilt mein außerordentlicher Dank für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die gute Zusammenarbeit und die privaten Aktivitäten außerhalb des Laboralltags.

Auf keinen Fall versäumen möchte ich, last but not least einigen besonderen Studienkollegen zu danken, die mich durch meine Zeit in Würzburg begleitet haben: Marco, Martina, Ralf, Katja, Martin, Matthias, Ingo, Kristina, Simon, Annette, Nele, Eva und Barbara. Danke !

Vor allem danke ich aber meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich stets ermunternd durch selbiges begleitet haben.

Finanziell unterstützt wurde die Arbeit von unserem Kooperationspartner Amedis Pharmaceuticals Ltd., Cambridge.

LEBENS LAUF

Vor- und Zuname: Thomas Schmid
Geburtsdatum: 21. Oktober 1971
Geburtsort: Heilbronn-Sontheim
Eltern: Herbert Paul Schmid und Marianne Schmid, geb. Goetz
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulischer Werdegang

August 1978 – Juni 1982 Wilhelm-Hauff-Grundschule in Heilbronn
August 1982 – Juni 1991 Justinus-Kerner-Gymnasium in Heilbronn
11. Juni 1991 Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Wehrdienst

Juli 1991 – Oktober 1991 Grundwehrdienst in Veitshöchheim
November 1991 – Juni 1992 Wehrdienst in Kulsheim

Fachausbildung

November 1992 – März 1998 Studium der Chemie an der Universität Würzburg
Oktober 1994 Diplom-Vorprüfung
März 1996 – August 1996 Auslandspraktikum an der National University of Ireland
in Galway unter Anleitung von Prof. Dr. M. J. Hynes
Mai 1997 Diplom-Hauptprüfung
Juli 1997 – März 1998 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Würzburg
31. März 1998 Abschluss des Diploms
Juni 1998 – Januar 2004 Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof.
Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der
Universität Würzburg

Sonstiges

Tätigkeiten an der Universität:

Mai 1995 – Juli 1995	Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
Juli 1997 – Mai 1998	Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
seit Juni 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Auszeichnungen:

Juni 1991	Buchpreis des Fonds der Chemischen Industrie
Juli 1998	Fakultätspreis der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg

WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN**Beiträge in Fachzeitschriften**

1. C. T. Tomany, M. J. Hynes, T. Schmid, Kinetics and Mechanisms of the Reactions of Aluminum(III) with β -Diketones in Aqueous Solution, *Int. J. Chem. Kin.* **1998**, *30*, 257–266.
2. R. Tacke, T. Schmid, C. Burschka, M. Penka, H. Surburg, Syntheses, Structures, and Sensory Characteristics of the Perfume Ingredient Majantol and Its Analogs Sila-majantol and Germa-majantol: A Study on C/Si/Ge Bioisosterism, *Organometallics* **2002**, *21*, 113–120.
3. R. Tacke, T. Schmid, M. Hofmann, T. Tolasch, W. Francke, Sila-linalool as a Pheromone Analogue: A Study on C/Si Bioisosterism, *Organometallics* **2003**, *22*, 370–372.
4. 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.

Konferenzbeiträge in Posterform

1. M. Merget, T. Schmid, V. I. Handmann, R. Tacke, Syntheses and Properties of Silicon-Containing *L*- α -Amino Acids, 12th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 23.–28. Mai 1999, Sendai, Japan, Nr. P-4.
2. T. Schmid, C. Burschka, M. Hofmann, M. Penka, H. Surburg, R. Tacke, Sila- and Germa-Substitution of Perfumes: Syntheses and Olfactory Characteristics of Silicon- and Germanium-Containing Perfumes, 33rd Organosilicon Symposium, 6.–8. April 2000, Saginaw, USA, Nr. PB-17.
3. J. O. Daiß, T. Schmid, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, 13th International Symposium on Organosilicon Chemistry – 35th Organosilicon Symposium, Syntheses and Sensory Characteristics of the (*R*)- and (*S*)-Enantiomers of Chiral Majantol and Sila-majantol Derivatives, 25.–30. September 2002, Guanajuato, Mexiko, Nr. P1-48.

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

**Darstellung von Sila-Analoga und siliciumhaltigen Derivaten
von Wirk- und Riechstoffen sowie α -Aminosäuren
im Rahmen von Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie**

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, 29. März 2004

(Thomas Schmid)