

**SYNTHESE NEUARTIGER
SILICIUMORGANISCHER WIRKSTOFFE SOWIE
SILICIUMHALTIGER SYNTHESE-BAUSTEINE
UNTER VERWENDUNG DER
4-METHOXYPHENYL-, 2,6-DIMETHOXYPHENYL-
UND 2,4,6-TRIMETHOXYPHENYL-SCHUTZGRUPPE**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker/Ingénieur de Chimie
Markus Fischer
aus Augsburg

Würzburg 2015



Für meine Eltern

There will never be a point in your life where's the right time to do a great thing. If you're waiting for that perfect moment, that perfect timing, it's not going to happen. You know what you have to do? You have to create the perfect time, the perfect opportunity, and the perfect situation. So a lot of people become comfortable. They stop growing, they stop wanting anything, they become satisfied. People getting ready to go to jobs they don't like, jobs that are making them sick. You see when you are not pursuing your goal, you are literally committing spiritual suicide. When you have some goal out there that you are stretching for and reaching for, that takes you out of your comfort zone, you'll find out some talents and abilities that you have, that you did not know you have.

- Les Brown -

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

des Öffentlichen Promotionscolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionscolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von April 2006 bis Mai 2010 und Oktober 2012 bis Dezember 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht:

High-Affinity, Selective σ Ligands of the 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalene-1,4'-piperidine] Type: Syntheses, Structures, and Pharmacological Properties

R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dörrich, M. Fischer, B. Müller, G. Meyerhans, D. Schepmann, B. Wünsch, I. Arnasson, R. Bjornsson
ChemMedChem **2012**, 7, 523–532.

Synthesis of 4-Silapiperidine Building Blocks with N–H Groups Using the Staudinger Reaction

M. Fischer, R. Tacke
Organometallics **2013**, 32, 7181–7185.

Synthesis of 4-Silacyclohexan-1-ones and (4-Silacyclohexan-1-yl)amines Containing the Silicon Protecting Groups MOP (4-Methoxyphenyl), DMOP (2,6-Dimethoxyphenyl), or TMOP (2,4,6-Trimethoxyphenyl): Versatile Si- and C-Functional Building Blocks for Synthesis

M. Fischer, C. Burschka, R. Tacke
Organometallics **2014**, 33, 1020–1029.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Ber.	Berechnet
bzw.	beziehungsweise
CI	chemische Ionisation
ca.	circa
d	Tag(e)
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
eV	Elektronenvolt
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier Transformation
GC	Gaschromatographie
Gef.	Gefunden
GUI	Graphical User Interface
h	Stunde(n)
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Lit.	Literatur
M	Molar(er)
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
p.a.	zur Analyse (pro analysi)
s	Sekunden
Sdp.	Siedepunkt
SG	Schutzgruppe
Smp.	Schmelzpunkt
<i>T</i>	Temperatur
<i>t_R</i>	Retentionszeit
u	atomare Masseneinheit
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

Abkürzungen mit Bezug auf chemische Verbindungen:

9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
DCME	1,1-Dichlordimethylether
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMOP	2,6-Dimethoxyphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
Me	Methyl
Mes	Methansulfonyl
MOP	4-Methoxyphenyl
OMe	Methoxy
Ph	Phenyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TBTU	1-[Bis(dimethylamino)methylen]-1 <i>H</i> -1,2,3-benzotriazol-1-ium-3-oxid-tetrafluoroborat
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMOP	2,4,6-Trimethoxyphenyl
TMS	Tetramethylsilan
Tos	Toluolsulfonyl

Abkürzungen mit Bezug auf die NMR-Spektroskopie:

br.	breit(es)
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	Hertz
Ind	<i>1H</i> -Indol
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multipllett
<i>m</i>	meta
Naph'	1,2,3,4-Tetrahydro-1-silanaphthalin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sept.	Septett
t	Tripllett

Inhaltsverzeichnis

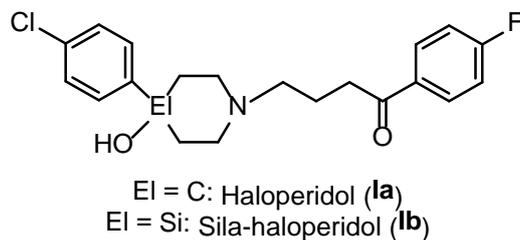
1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	5
2.1	Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs	5
2.1.1	Synthese siliciumhaltiger σ -Rezeptor-Antagonisten des 1,2,3,4-Tetrahydro- 1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidin]-Typs	5
2.1.2	Synthese von Sila-L-741,626 (6b)	6
2.1.3	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs	7
2.2	Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs	9
2.2.1	Synthese von (4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylamin (Sila-pramiverin, 10b)	9
2.2.2	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs	10
2.3	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silatetrahydropyran-Typs	11
3	Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs	13
3.1	Synthese siliciumhaltiger σ -Rezeptor-Antagonisten des 1,2,3,4-Tetrahydro- 1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidin]-Typs	13
3.2	Beiträge zur Synthese von Sila-L-741,626 (6b)	25
3.3	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs	33
3.3.1	Modelluntersuchungen	33
3.3.2	Synthese der Zielverbindung	36
4	Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs	41
4.1	Synthese von (4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylamin (Sila-pramiverin, 10b)	41
4.2	Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan- 1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs	44
4.2.1	Synthese der Zielverbindungen	44

4.2.2 Studien zur Abspaltung der MOP-, DMOP- und TMOP-Schutzgruppe mittels Chlorwasserstoff	53
4.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Konformation von 13–24 in Lösung.....	56
5 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silatetrahydropyran-Typs.....	59
5.1 Modelluntersuchungen.....	59
5.2 Synthese der Zielverbindungen.....	62
6 Zusammenfassung	73
7 Summary	83
8 Experimenteller Teil.....	93
8.1 Arbeits- und Messtechnik	93
8.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik	93
8.1.2 Messtechnik	94
8.2 Synthesen	97
9 Literaturverzeichnis	163
10 Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....	169
11 Anhang B: Daten der GC-MS- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung 25	223
12 Anhang C: Formelregister	239
Danksagung.....	243

1 Einleitung

Ein anspruchsvolles sowie herausforderndes Forschungsgebiet unseres Arbeitskreises stellt seit langem die Entwicklung neuartiger Wirkstoffe und Wirkstoff-Bausteine auf Basis der synthetischen Organosilicium-Chemie dar.^[1,2] Die Grundlage dieses Forschungsgebietes bildet der gezielte (formale) Austausch von Kohlenstoff-Atomen durch Silicium-Atome (C/Si-Austausch, Sila-Substitution), die sich an Schlüsselpositionen meist bereits bekannter pharmazeutischer Wirkstoffe befinden. Durch Anwendung dieser Sila-Substitution wurde inzwischen die Entwicklung einer Vielzahl neuer Wirkstoffe ermöglicht.^[1,2] Als Resultat der Sila-Substitution von Wirkstoffen können wesentliche pharmakodynamische sowie pharmakokinetische Eigenschaften, wie etwa Rezeptor-Affinität, Rezeptor-Selektivität, Metabolisierungs-Dauer oder -Weg, selektiv beeinflusst werden. Im Idealfall kann somit gezielt eine Verbesserung der Wirkeigenschaften eines bekannten Pharmakons erreicht werden. Grundlage für diese teils erheblichen Veränderungen sind unter anderem die unterschiedlichen Bindungslängen analoger Kohlenstoff-Element- und Silicium-Element-Bindungen (und die damit einhergehende Veränderung der Molekülgeometrie) sowie unterschiedliche Bindungspolarisierungen.

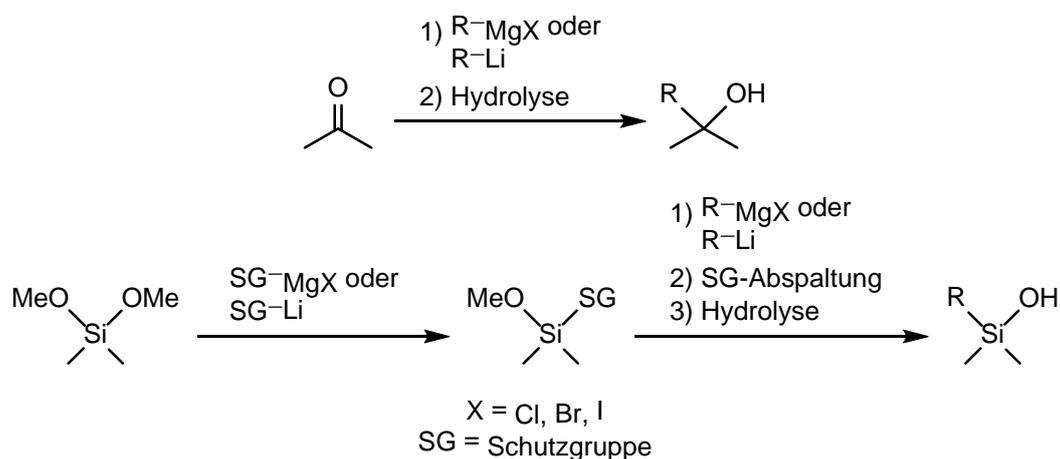
Exemplarisch soll hier Sila-haloperidol (**Ib**) angeführt werden, ein Silicium-Analogon des klinisch als Antipsychotikum eingesetzten Dopaminrezeptor-Antagonisten Haloperidol (**Ia**). Sila-haloperidol (**Ib**) weist bezüglich der D₁-, D₃-, D₄- und D₅-Rezeptoren ähnliche Affinitäten wie dessen Kohlenstoff-Analogon Haloperidol (**Ia**) auf, zeigt jedoch eine um den Faktor 5 höhere D₂-Rezeptor-Affinität.^[3]



Während unter kontrollierten Bedingungen im Labor mittlerweile durchaus kinetisch stabilisierte Si-C-Mehrfachbindungen bekannt sind,^[4-6] ist dies unter physiologischen Bedingungen undenkbar. Diese Tatsache kann man sich zunutze machen, da hierdurch Metabolisierungsschritte der Sila-Pharmaka verglichen mit ihren Kohlenstoff-Mutter-substanzen signifikant verändert werden können. Ein gutes Beispiel hierfür stellt die Metabolisierung von Sila-haloperidol (**Ib**) im Vergleich zu seinem Kohlenstoff-Analogon

Haloperidol (**1a**) dar. Hier wurde gezeigt, dass ein neurotoxisches Abbauprodukt des Dopaminrezeptor-Antagonisten Haloperidol (**1a**), das für dessen drastische Nebenwirkungen verantwortlich gemacht wird, beim Metabolismus des Sila-Analogons **1b** nicht gebildet werden kann.^[7]

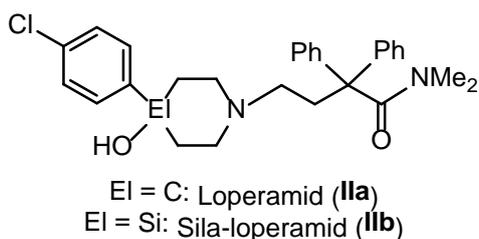
In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass die Unterschiede zwischen Kohlenstoff und Silicium dazu führen, dass die Zielmoleküle aus Synthesicht meist von Grund auf unterschiedlich aufgebaut werden müssen. Dies führt dazu, dass in der siliciumorganischen Synthesechemie meist auf den Einsatz von potenten Schutzgruppen zurückgegriffen werden muss, um die gleichen funktionellen Gruppen wie bei den entsprechenden Kohlenstoff-Analoga aufzubauen. Als Beispiel sei hier der Aufbau eines tertiären Alkohols erwähnt. Während diese Funktion in der klassischen organischen Chemie relativ leicht durch die Reaktion einer Keto-Funktion mit einem entsprechenden Grignard-Reagenz bzw. Lithium-Organyl und anschließende Hydrolyse zu bewerkstelligen ist, erweist sich die Synthese eines analogen tertiären Silanols als aufwendiger (*Schema 1.1*). Hier ist die Substitution einer reaktiven Gruppe des Edukt-Silans mit einer Schutzgruppe (SG) unerlässlich, gefolgt von der Substitution einer weiteren reaktiven Gruppe am Silicium-Atom durch einen Organyl-Rest mittels Grignard-Reagenz bzw. Lithium-Organyl und anschließender Abspaltung der Schutzgruppe. Die anschließende Hydrolyse führt schließlich zum gewünschten Silanol.



Schema 1.1

Aus diesem Grund hat die Erforschung neuer und die Verbesserung bekannter siliciumgebundener Schutzgruppen in den letzten Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Vor einigen Jahren stellte sich die 2,4,6-Trimethoxyphenyl- (TMOP-) Gruppe als potente Silicium-Schutzgruppe heraus, da sie sich unter milden sauren Bedingungen wieder

selektiv abspalten lässt.^[8-12] Zudem wurde die TMOP-Schutzgruppe bereits mehrfach erfolgreich zur Synthese von Sila-Wirkstoffen eingesetzt.^[7,8,13] Aber auch weniger säurelabile Schutzgruppen wie die 2,6-Dimethoxyphenyl- (DMOP-) und die 4-Methoxyphenyl- (MOP-) Gruppe wurden in unserem Arbeitskreis ausgiebig untersucht und deren Abspaltung optimiert.^[14] Die MOP-Schutzgruppe wurde zudem mittlerweile erfolgreich zur Synthese von Sila-loperamid (**IIb**) herangezogen,^[2h] dem Sila-Analogon des μ -Opioidrezeptor-Agonisten Loperamid (**IIa**).^[15]



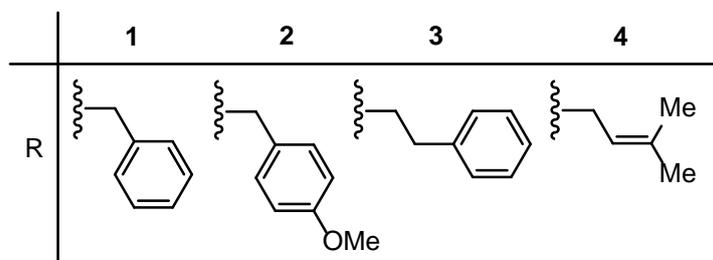
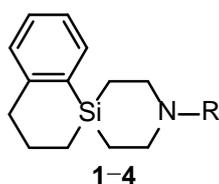
2 Zielsetzung

2.1 Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs

2.1.1 Synthese siliciumhaltiger σ -Rezeptor-Antagonisten des 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidin]-Typs

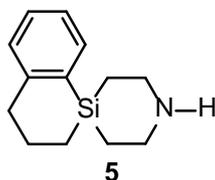
Es wird davon ausgegangen, dass σ -Rezeptoren für die parkinsonartigen Tremor-Nebenwirkungen mitverantwortlich sind, wie sie z. B. bei Langzeitbehandlungen mit starken Neuroleptika, wie Haloperidol (**Ia**), auftreten.^[16] Zudem wird ihnen eine Rolle bei neurologischen Erkrankungen wie Alzheimer^[17] oder Epilepsie^[18] zugeschrieben.

In Anknüpfung an frühere Arbeiten unseres Arbeitskreises^[19] sollte eine verbesserte Synthese der bereits bekannten siliciumbasierten spirocyclischen σ -Rezeptor-Antagonisten **1–4** entwickelt werden.



Die neue Syntheseroute sollte Schwachstellen der ursprünglichen Syntheseroute (vor allem die nur mangelhaft funktionierende radikalische Hydrobromierung der Divinylsilan-Zwischenstufe) eliminieren und die Synthese auf den aktuellen Forschungsstand unseres Arbeitskreises bezüglich der Synthese von Wirkstoffen mit 4-Silapiperidin-Gerüst gebracht werden. Ebenso sollte mit der neuen Syntheseroute eine verbesserte Gesamtausbeute erzielt werden.

Weiterhin sollte ein N–H-funktioneller Synthesebaustein des 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidin]-Typs – Verbindung **5** – dargestellt werden, der durch Reaktion mit entsprechenden primären Alkylhalogeniden einen einfachen Zugang zu neuen Endprodukten mit *N*-Alkyl-Gruppen ermöglichen könnte.



Die pharmakologischen Untersuchungen der Verbindungen **1–4** und deren Ergebnisse wurden bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert,^[19] so dass an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

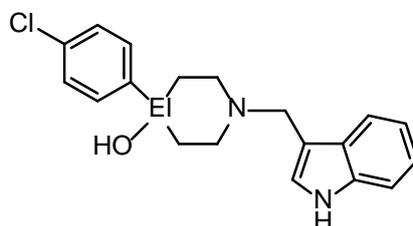
2.1.2 Synthese von Sila-L-741,626 (**6b**)

Der Neurotransmitter Dopamin ist im menschlichen Körper hauptsächlich im zentralen Nervensystem sowie im peripheren Nervensystem zu finden^[20] und wird mit vielen Vorgängen im menschlichen Körper in Verbindung gebracht, wie z. B. Wahrnehmung, Emotionen, Gedächtnisfähigkeit sowie der Regulation der Prolactin-Ausschüttung des Belohnungszentrums der Hypophyse.^[21] Schwankungen des Dopaminspiegels spielen nicht nur bei Krankheitsbildern wie Parkinson^[22] oder Schizophrenie^[23] eine Rolle, sondern treten auch als Langzeitfolge bei missbräuchlichem Konsum von psychoaktiven Substanzen auf.^[24] Aus diesem Grund stellt die Erforschung der Dopamin-Rezeptorfamilie eine Möglichkeit dar, die Rolle der verschiedenen Dopamin-Rezeptortypen besser zu verstehen und neue Therapiemöglichkeiten zu entwickeln.^[25–28]

Dopamin-Rezeptoren werden generell in zwei Gruppen eingeteilt: Die D₁-Gruppe (sie beinhaltet die Subrezeptoren D₁ und D₅) und die D₂-Gruppe (sie beinhaltet die Subrezeptoren D₂, D₃ und D₄). Die Mehrheit der antipsychotischen Pharmaka stellen nichtselektive D₂-Rezeptor-Antagonisten dar, die teilweise unerwünschte extrapyramidale Nebeneffekte bei chronischer Exposition hervorrufen. Durch die hohe Aminosäuren-Ähnlichkeit von 78% an der Ligand-Bindungsstelle des D₂- und D₃-Dopamin-Subrezeptors ist bei den meisten therapeutischen Wirkstoffen kaum oder keine Selektivität bezüglich eines der beiden Rezeptoren gegeben.^[29]

L-741,626 (**6a**) stellt einen der wenigen bekannten selektiven D₂-Dopaminrezeptor-Antagonisten dar und besitzt eine ca. 40-fach höhere Bindungsaffinität gegenüber dem D₂-

Subrezeptor als gegenüber dem D₃-Subrezeptor.^[30] In *in vivo*- sowie *in vitro*-Studien kann diese Selektivität gezielt genutzt werden, um den Einfluss der einzelnen Subrezeptor-Typen besser zu analysieren.



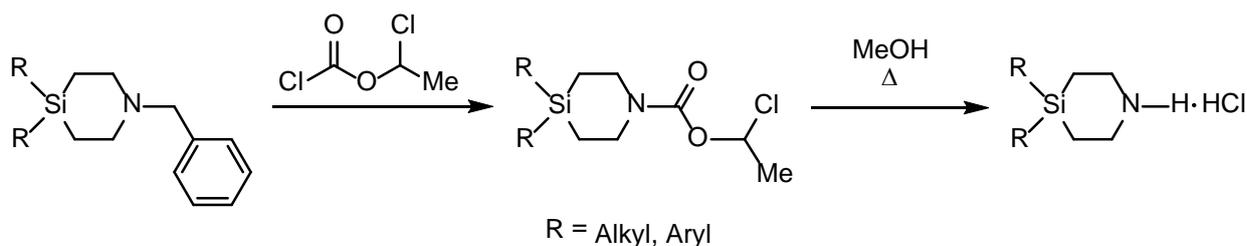
EI = C: L-741,626 (**6a**)
EI = Si: Sila-L-741,626 (**6b**)

Die Suche nach neuen Wirkstoffen, die entweder selektiv an den D₂- oder D₃-Subrezeptor binden, stellte bis dato eine große Herausforderung dar^[31–37] und beschränkte sich hauptsächlich auf Variationen der 1*H*-Indol-Seitenkette oder des 4-Chlorphenyl-Restes von L-741,626 (**6a**).^[35,38]

Ein gänzlich neuer Weg zur Derivatisierung von L-741,626 (**6a**) sollte im Zuge dieses Projektes durch die Sila-Substitution von **6a** hin zu Sila-L-741,626 (**6b**) beschränkt werden.

2.1.3 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs

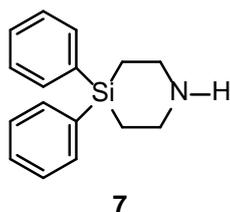
Das 4-Silapiperidin-Gerüst stellt den Grundbaustein vieler siliciumhaltiger Wirkstoffe dar.^[2c,2d,3,7,39–42] Die bis dato in unserem Arbeitskreis gebräuchliche Methode zum Aufbau von 4-Silapiperidin-Gerüsten (*Schema 2.1*) durch Umsetzung eines *N*-Benzyl-substituierten 4-Silapiperidins mit Chlorameisensäure-1-chlorethylester und Reaktion des intermediär entstehenden Carbamates mit Methanol^[43] führte jeweils in hohen Ausbeuten zu den gewünschten 4-Silapiperidinen. Hierbei greift Methanol an der Carbonyl-Gruppe des chlorhaltigen Carbamates an und initiiert dessen Zersetzung, wobei Kohlendioxid und Chlorwasserstoff freigesetzt werden.



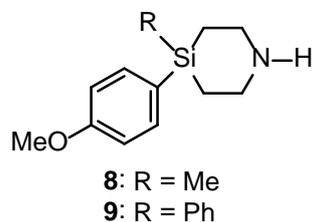
Schema 2.1

Jedoch macht der bei dieser Methode intermediär freigesetzte Chlorwasserstoff den Einsatz von säurelabilen Schutzgruppen, wie beispielsweise der 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Gruppe, unmöglich. Bereits in früheren Arbeiten unseres Arbeitskreises wurde daher versucht, 4-Silapiperidin-Gerüste über neue, säurefreie Synthesewege aufzubauen.^[10] Die Versuche, beispielsweise *N*-benzylierte 4-Silapiperidin-Systeme mit Wasserstoff und Pd/C^[44] bzw. Pd(OH)₂/C^[45] in die jeweiligen freien Amine zu überführen, lieferten jedoch nicht oder nicht selektiv die gewünschten Produkte.^[10]

Ziel dieses Projektes sollte es daher sein, einen gänzlich neuen und säurefreien Syntheseweg zur Herstellung von 4-Silapiperidinen zu erarbeiten. Zunächst sollte anhand der Modellverbindung **7**, die zwei nahezu inerte Phenyl-Substituenten am Silicium-Atom trägt, die Machbarkeit des neuen Synthesewegs demonstriert werden. Als maßgeblicher Syntheseschritt sollte der Ringschluss über eine Staudinger-Reaktion^[46] und anschließende basische Aufarbeitung realisiert werden.



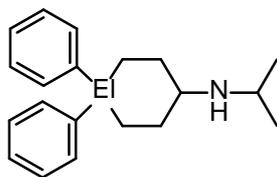
Bei erfolgreicher Synthese der Modellverbindung **7** sollte anschließend die neue Syntheseroute auf Moleküle ausgeweitet werden, die einen säurelabileren Substituenten am Silicium-Atom besitzen, wie etwa die 4-Methoxyphenyl- (MOP-) Gruppe. Als weiterer Substituent am Silicium-Zentrum war wiederum eine weitgehend inerte Gruppe, wie beispielsweise eine Methyl- oder Phenyl-Gruppe, angedacht (Verbindungen **8** und **9**).



2.2 Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs

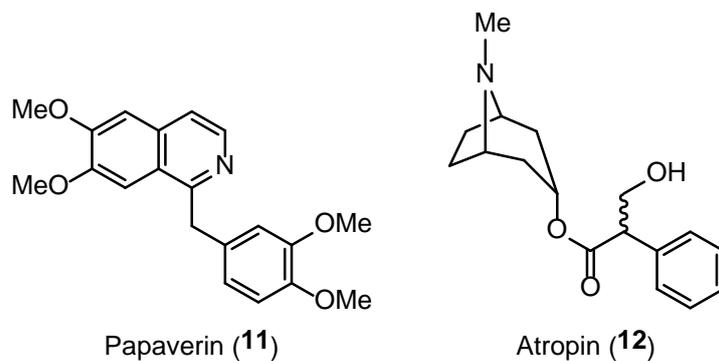
2.2.1 Synthese von (4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylamin (Sila-pramiverin, 10b)

(4,4-Diphenyl-cyclohexan-1-yl)isopropylamin (Pramiverin, **10a**) wurde in den 70er Jahren von der Firma Merck/Darmstadt entwickelt und besitzt das pharmakologische Wirkungsprofil eines starken Spasmolytikums.^[47] Die Substanz besitzt eine starke spasmolytische Wirkung bei Krämpfen der glattmuskulären Eingeweideorgane und ist in ihrer cholinotropen und neurotrophen Wirksamkeit mit der von natürlichem Atropin vergleichbar.^[47,48] Seine Wirksamkeit wurde sowohl in Tierversuchen^[49,50] als auch in klinischen Studien^[51–57] nachgewiesen. Pramiverin (**10a**) wurde sowohl als Einzelpräparat unter dem Handelsnamen Sistolgin[®] als auch als Kombipräparat in Kombination mit dem Schmerzmittel Metamizol als Sistolgin comp.[®] vertrieben.^[47] Besonders die Kombination mit Metamizol führte zu einer Verstärkung des krampflösenden Effektes von Pramiverin (**10a**).^[47,48,58]



El = C: Pramiverin (**10a**)
El = Si: Sila-pramiverin (**10b**)

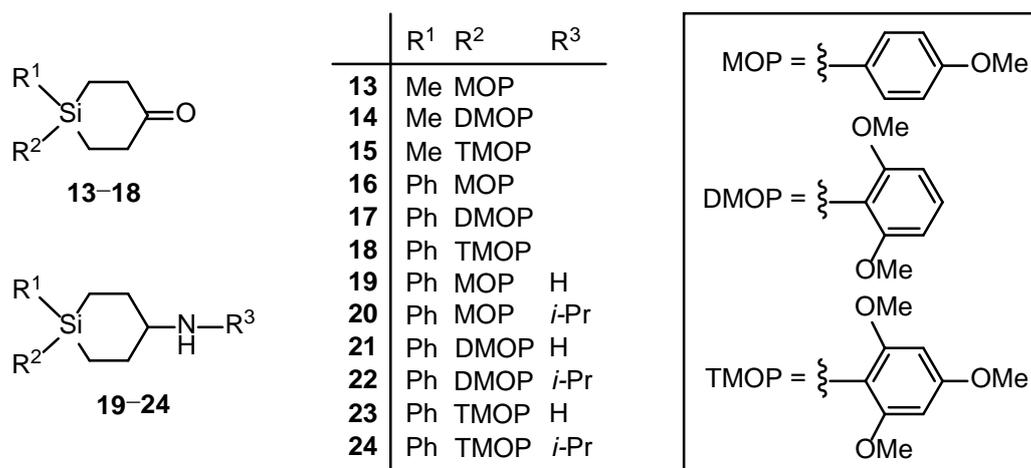
Pramiverin (**10a**) weist im Gegensatz zu natürlich vorkommenden spasmolytisch wirksamen Substanzen wie etwa Papaverin (**11**) oder Atropin (**12**) nicht nur signifikante strukturelle Unterschiede auf, sondern weist im Gegensatz zu diesen auch eine fast vollständige Resorption sowohl bei oraler als auch bei rektaler Verabreichung auf.^[47,58]



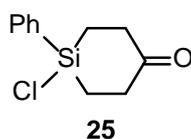
Abgeleitet von Pramiverin (**10a**) sollte im Rahmen dieser Arbeit das entsprechende Silicium-Analogon (4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylamin (Sila-pramiverin, **10b**) synthetisiert werden.

2.2.2 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs

Cyclohexanone und Cyclohexylamine sind bedeutende Bausteine in der Wirkstoff-Synthese. Als Bestandteil unserer andauernden Erforschung neuer siliciumbasierter Wirkstoffe^[1,2] sollten in Anlehnung an die Synthese von Sila-pramiverin (**10b**) die neuen multifunktionellen Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs (**13–18**) und des (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs (**19–24**) synthetisiert werden. Insbesondere sollten hier die Schutzgruppen 4-Methoxyphenyl (MOP), 2,6-Dimethoxyphenyl (DMOP) und 2,4,6-Trimethoxyphenyl (TMOP) Anwendung finden, da diese durch Protodesilylierung anschließend wieder selektiv abspaltbar sein sollten.^[7–14]



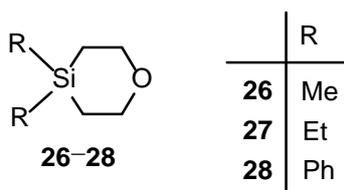
In einer Machbarkeitsstudie sollten zusätzlich die MOP-, DMOP- und TMOP-Schutzgruppen der Verbindungen **16–18** selektiv abgespalten werden, um so jeweils 4-Chlor-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on (**25**) zu erhalten. Somit sollte zusätzlich zur Carbonyl- bzw. Amino-Funktion, an denen prinzipiell weitere Derivatisierungen vorgenommen werden könnten, ein weiteres reaktives Zentrum eingeführt werden.



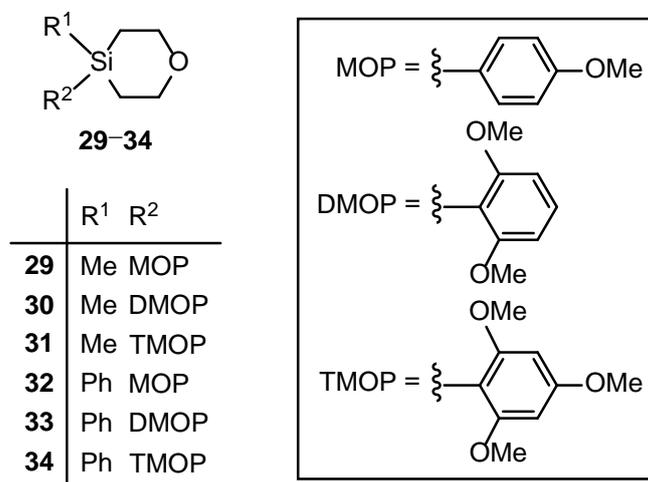
2.3 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silatetrahydropyran-Typs

Bis dato sind 4-Silatetrahydropyrane kaum literaturbekannt. Eine der wenigen in der Literatur beschriebenen Synthesen stellt die von 4,4-Dimethyl-4-silatetrahydropyran (**26**) und 4,4-Diethyl-4-silatetrahydropyran (**27**) dar, wobei deren Synthese über eine intramolekulare Hydrosilylierungs-Reaktion erfolgte und die jeweiligen Produkte entweder nur als Nebenprodukt (**26**) bzw. nur in Spuren (**27**) zusätzlich zu den jeweiligen 4-Silatetrahydrofuranen erhalten wurden.^[59]

Prinzipiell stellen 4-Silatetrahydropyrane sehr interessante Bausteine für die Synthese von Sila-Pharmaka dar. Daher bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit darin, eine Synthese der Modellverbindung 4,4-Diphenyl-4-silatetrahydropyran (**28**) auszuarbeiten, um den prinzipiellen Zugang zu dieser Substanzklasse aufzuzeigen.



Bei erfolgreicher Synthese von **28** sollten anschließend Synthese-Bausteine des 4-Silatetrahydropyran-Typs hergestellt werden, die am Silicium-Atom eine Schutzgruppe besitzen. Die Wahl fiel wie bei der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Zielsetzung zur Synthese von 4-Silacyclohexan-1-on-Bausteinen auf die 4-Methoxyphenyl- (MOP-), 2,6-Dimethoxyphenyl- (DMOP-) und 2,4,6-Trimethoxyphenyl- (TMOP-) Gruppe, da die Abspaltungsmethoden für diese Schutzgruppen in unserem Arbeitskreis bereits ausgiebig erforscht wurden.^[7–14] Der zweite am Silicium-Zentrum befindliche Substituent sollte mit einer Methyl- bzw. Phenyl-Gruppe einen inerten Rest darstellen (Verbindungen **29–34**).

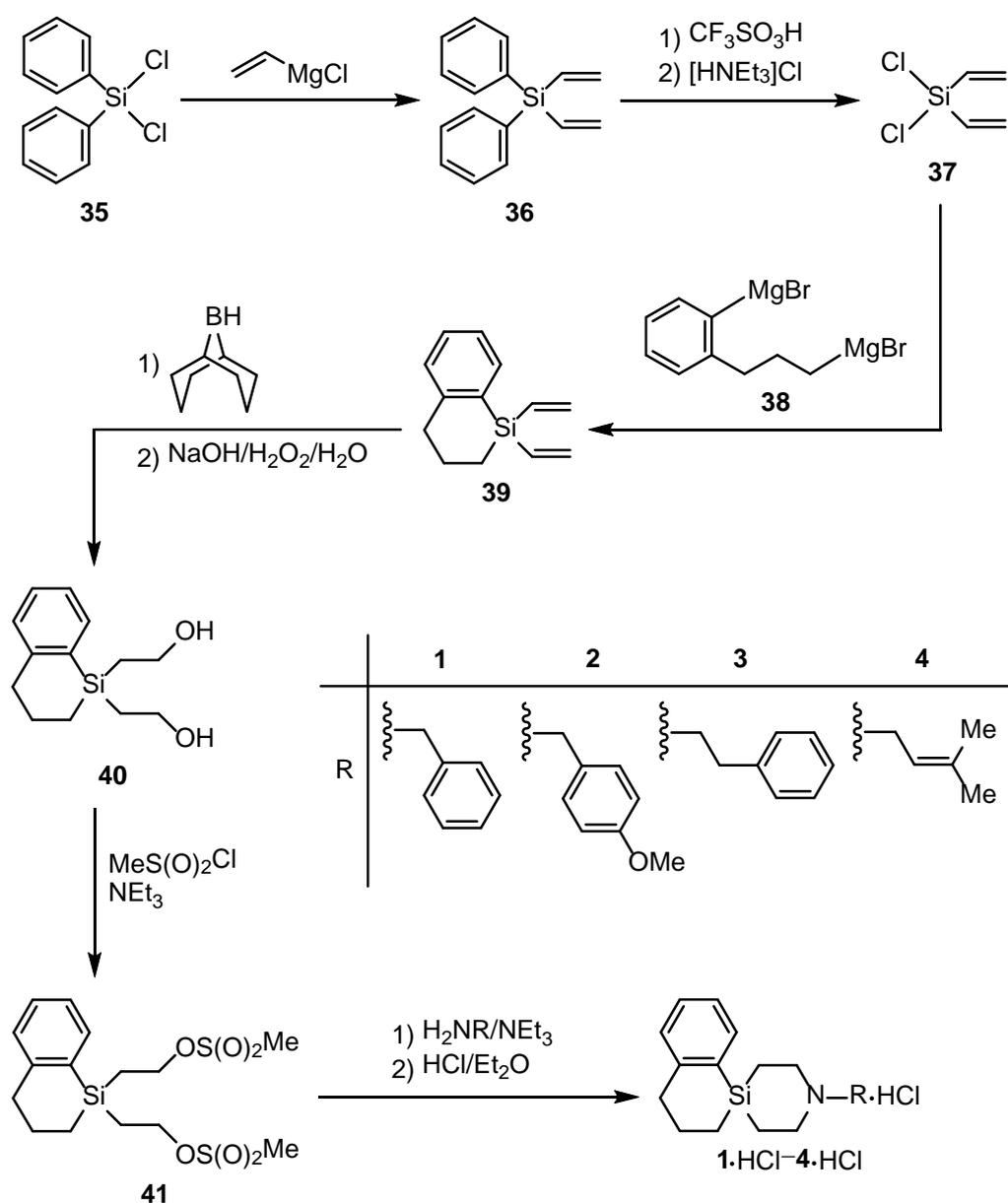


3 Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs

3.1 Synthese siliciumhaltiger σ -Rezeptor-Antagonisten des 1,2,3,4- Tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidin]-Typs

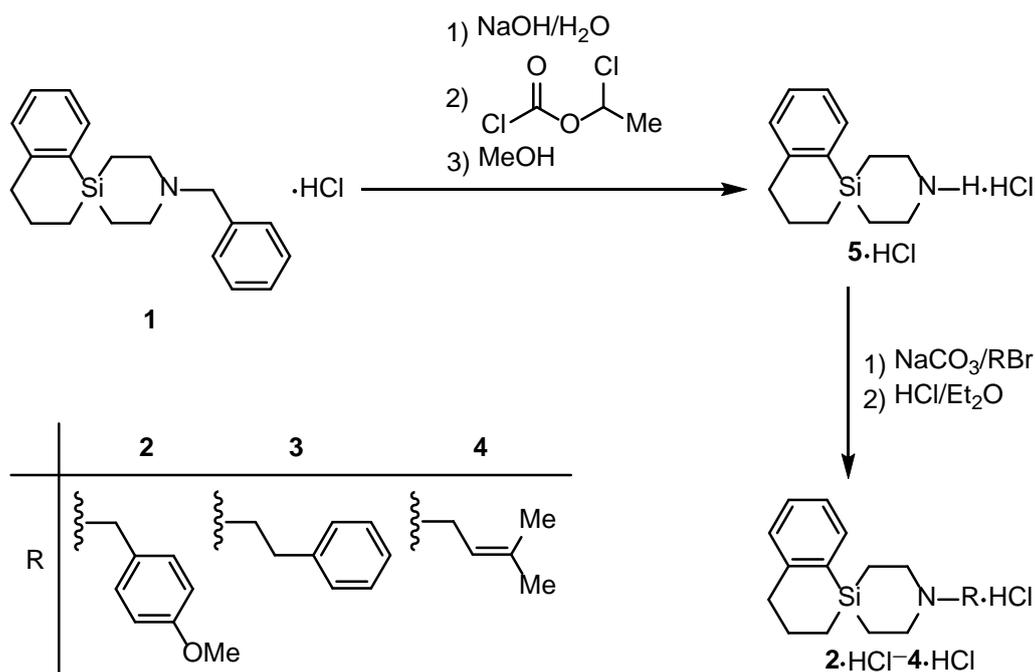
Die spirocyclischen Verbindungen **1–4** wurden ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**35**) in jeweils sechsstufigen Synthesen gemäß *Schema 3.1* dargestellt und als Hydrochloride **1·HCl–4·HCl** isoliert (Gesamtausbeuten: **1·HCl**, 3%; **2·HCl**, 2%; **3·HCl**, 3%; **4·HCl**, 2%). Die Reaktion von Dichlordiphenylsilan (**35**) mit zwei Mol-Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran gemäss Lit. [60] lieferte Diphenyldivinylsilan (**36**), das durch weitere Umsetzung mit zwei Mol-Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure in *n*-Pentan und anschließende Behandlung mit Triethylammoniumchlorid entsprechend Lit. [61] Dichlordivinylsilan (**37**) ergab. Die Reaktion von **37** mit frisch hergestelltem 1-Brommagnesium-2-(3-brommagnesiopropyl)benzol (**38**)^[62,63] in Tetrahydrofuran ergab in 42%iger Ausbeute 1,1-Divinyl-1-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**39**). Durch Hydroborierung von **39** mit zwei Mol-Äquivalenten 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in Tetrahydrofuran und anschließende Umsetzung mit einer 3 M wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und einer 30%igen (w/w) wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid wurde 1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-1-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**40**) als farbloser kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 76% erhalten. Verbindung **40** wurde anschließend durch Umsetzung mit zwei Mol-Äquivalenten Methansulfonylchlorid in Dichlormethan in Gegenwart von einem Überschuss Triethylamin in 52%iger Ausbeute in 1,1-Bis(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)-1-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**41**) überführt. Alle Versuche, Verbindung **41** durch Säulenchromatographie bzw. Kristallisation zu reinigen, scheiterten aufgrund ihrer Instabilität. Verbindung **41** konnte lediglich durch NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert werden und zeigte bei vorsichtiger Reaktionsführung bei Temperaturen unter -30 °C auch als Rohprodukt eine sehr hohe Reinheit. Es zeigte sich zudem, dass Verbindung **41** mit ihren guten Abgangsgruppen in β -Stellung zum Silicium-Atom aufgrund ihrer thermischen Instabilität (vollständige Zersetzung nach bereits wenigen Tagen auch bei einer Temperatur von -20 °C) zügig weiter umgesetzt werden musste. Dieses Phänomen der Instabilität von Silanen mit guten Abgangsgruppen in β -Stellung zum Silicium-Atom ist in unserem Arbeitskreis bekannt und steht im Einklang mit Beobachtungen bei der Synthese

anderer siliciumhaltiger Wirkstoffe.^[10,19,64] In Anlehnung an Lit. [39] wurde **41** als Rohprodukt sodann in einer Ringschlussreaktion mit einem Überschuss Benzylamin, (4-Methoxybenzyl)amin, (2-Phenylethyl)amin respektive (3-Methylbut-2-enyl)amin in Acetonitril in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase zu den entsprechenden spirocyclischen Silanen **1–4** umgesetzt (Ausbeuten: **1**, 55%; **2**, 45%; **3**, 49%; **4**, 47%). Nachfolgende Umsetzung mit einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether lieferte die entsprechenden Hydrochloride **1·HCl–4·HCl** (Ausbeuten: **1·HCl**, 42%; **2·HCl**, 45%; **3·HCl**, 47%; **4·HCl**, 40%).



Schema 3.1

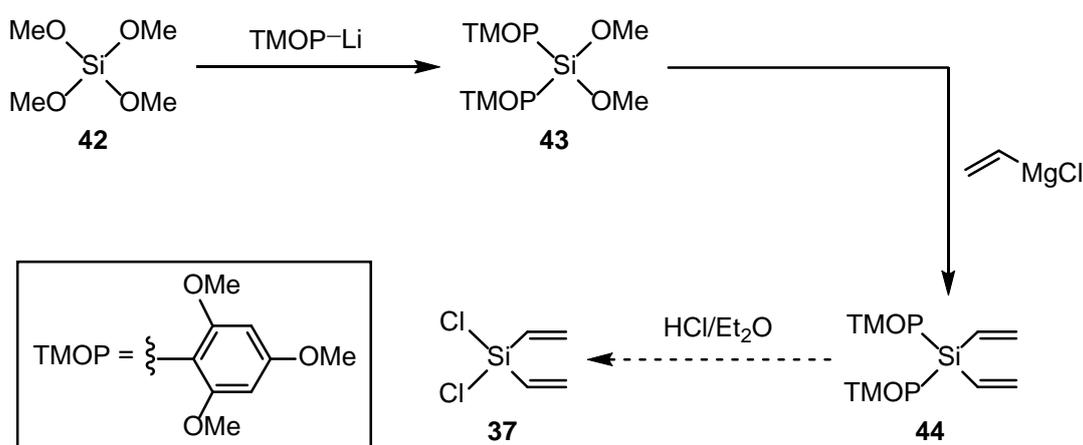
Die spirocyclischen Silane **2–4** konnten gemäß *Schema 3.2* zusätzlich über eine alternative Syntheseroute ausgehend von Verbindung **1**·HCl hergestellt werden, die mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid zunächst in das freie Amin **1** überführt wurde. Darauf erfolgte zur Darstellung des Synthese-Bausteins 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidinium]chlorid (**5**·HCl) eine Debenzylierung von **1** mittels Chlorameisensäure-1-chlorethylester in Dichlormethan und anschließende Reaktion des intermediär gebildeten Carbamates mit Methanol,^[43] wodurch **5**·HCl in 63%iger Ausbeute (in Bezug auf **1**·HCl) erhalten wurde. Die Umsetzung von **5**·HCl mit jeweils einem Mol-Äquivalent 1-Brommethyl-4-methoxybenzol, (2-Brommethyl)benzol respektive 1-Brom-3-methylbut-2-en in Acetonitril, in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat, lieferte die Verbindungen **2–4** (Ausbeuten: **2**, 57%; **3**, 49%; **4**, 48%). Anschließende Umsetzung mit einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether führte zu den entsprechenden Hydrochloriden **2**·HCl–**4**·HCl (Ausbeuten: **2**·HCl, 84%; **3**·HCl, 73%; **4**·HCl, 72%).



Schema 3.2

In einer Machbarkeitsstudie wurde zudem versucht, zusätzlich zu dem in Lit. [60,61] beschriebenen Syntheseweg, Verbindung **37** über eine alternative Syntheseroute gemäß *Schema 3.3* herzustellen. Hierzu wurde Tetramethoxysilan (**42**) mit zwei Mol-Äquivalenten (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium in Diethylether zu Dimethoxybis(2,4,6-trimethoxyphenyl)-

silan (**43**) umgesetzt (82% Ausbeute), welches durch weitere Reaktion mit zwei Mol-Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran in 70%iger Ausbeute Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)divinylsilan (**44**) ergab. Alternativ konnte Verbindung **44** auch in einer Eintopf-Synthese ausgehend von **42** ohne Isolierung von **43** erhalten werden (Ausbeute 74%). Die weitere Umsetzung von **44** mit zwei Mol-Äquivalenten Chlorwasserstoff in Diethylether in Anlehnung an Lit. [14] lieferte zwar **37** (eine vollständige Umsetzung wurde durch GC-MS-Kontrolle nachgewiesen), jedoch scheiterte eine vollständige Reinigung des Produktes mittels Destillation. Das Produkt enthielt stets Lösungsmittelreste sowie Reste von 1,3,5-Trimethoxybenzol. Da die Abspaltung der beiden 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppen quantitativ erfolgte, jedoch die Reinigung des Produktes der problematische Schritt dieser Synthesevariante darstellte, könnten verschiedene Alternativen zur Weiterreaktion von **37** angedacht werden. Eine Möglichkeit, die vollständige Aufreinigung des Produktes zu umgehen, könnte darin bestehen, nach destillativer Abtrennung eines Großteils des Lösungsmittels und Wiederaufnahme des Rückstandes in *n*-Pentan, das abgespaltene 1,3,5-Trimethoxybenzol in Anlehnung an Lit. [14] auszukristallisieren und durch Filtration abzutrennen. Verbleibende Spuren von 1,3,5-Trimethoxybenzol sollten bei einer weiteren Umsetzung von **37** mit einem Grignard-Reagenz keine signifikanten Probleme bereiten, da 1,3,5-Trimethoxybenzol, ausgenommen bei Anwesenheit sehr starker Basen oder sehr starker Elektrophile, relativ inert ist.^[14] Versuche auf diesem Gebiet wurden jedoch aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.



Schema 3.3

Die Verbindungen **1**·HCl–**5**·HCl, **39**–**41**, **43** und **44** wurden als farblose Feststoffe (**1**·HCl–**5**·HCl, **40**, **43** und **44**) bzw. als farblose Öle (**39** und **41**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H: **39**, **40**, **43** und **44**; C, H, N: **1**·HCl–**5**·HCl) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **5**·HCl, **40**, **43** und **44** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **5**·HCl wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (*Molekül I–IV*). Die Molekülstrukturen der Kationen von **5**·HCl im Kristall sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

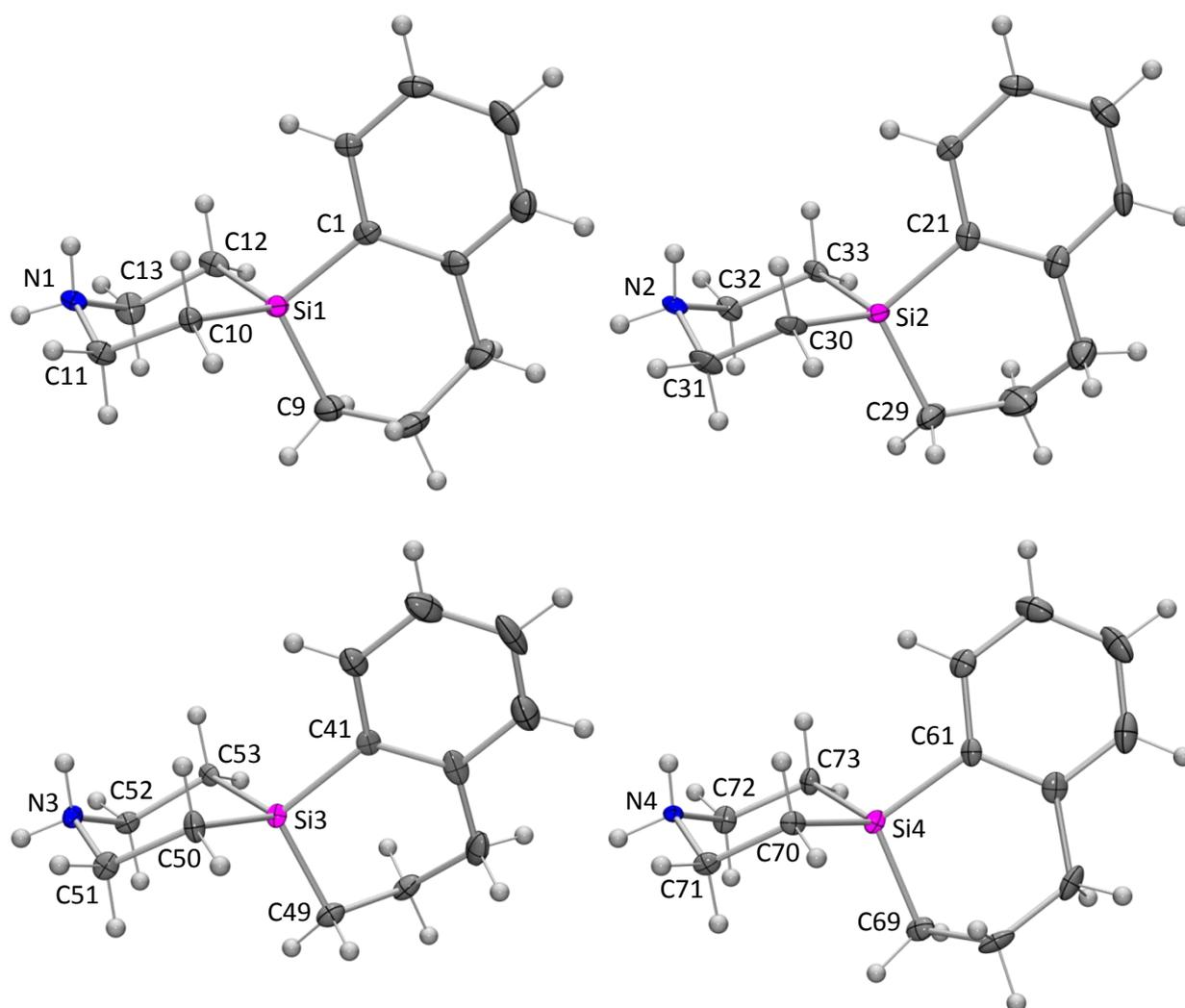


Abb. 3.1: Molekülstrukturen der Kationen der vier kristallographisch unabhängigen Ionenpaare von **5**·HCl im Kristall (*Molekül I*, oben links; *Molekül II*, oben rechts; *Molekül III*, unten links; *Molekül IV*, unten rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der

thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der *Moleküle I-IV* im Kristall wieder. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül I*: Si1–C1 1.872(5), Si1–C9 1.856(5), Si1–C10 1.875(4), Si1–C12 1.878(5), N1–C11 1.492(6), N1–C13 1.494(6), C10–C11 1.525(6), C12–C13 1.530(7), C1–Si1–C9 106.0(2), C1–Si1–C10 108.8(2), C1–Si1–C12 115.2(2), C9–Si1–C10 112.5(2), C9–Si1–C12 111.3(2), C10–Si1–C12 103.1(2), Si1–C10–C11 114.3(3), Si1–C12–C13 111.0(3), N1–C11–C10 112.0(4), N1–C13–C12 111.6(4), C11–N1–C13 115.3(4). *Molekül II*: Si2–C21 1.862(5), Si2–C29 1.858(5), Si2–C30 1.870(5), Si2–C33 1.873(5), N2–C31 1.503(6), N2–C32 1.493(6), C30–C31 1.528(7), C32–C33 1.529(6), C21–Si2–C29 105.7(2), C21–Si2–C30 114.0(2), C21–Si2–C33 109.3(2), C29–Si2–C30 111.3(2), C29–Si2–C33 113.4(2), C30–Si2–C33 103.2(2), Si2–C30–C31 110.8(3), Si2–C33–C32 114.3(3), N2–C31–C30 112.0(4), N2–C32–C33 111.9(4), C31–N2–C32 114.3(4). *Molekül III*: Si3–C41 1.867(5), Si3–C49 1.859(5), Si3–C50 1.874(4), Si3–C53 1.874(4), C51–N3 1.510(6), C52–N3 1.498(6), C50–C51 1.529(6), C52–C53 1.527(6), C41–Si3–C49 104.1(2), C41–Si3–C50 110.0(2), C41–Si3–C53 114.7(2), C49–Si3–C50 115.8(2), C49–Si3–C53 110.6(2), C50–Si3–C53 102.2(2), Si3–C50–C51 113.3(3), Si3–C53–C52 111.0(3), N3–C51–C50 111.8(4), N3–C52–C53 111.1(4), C51–N3–C52 115.3(4). *Molekül IV*: Si4–C61 1.874(5), Si4–C69 1.865(5), Si4–C70 1.873(5), Si4–C73 1.872(4), N4–C71 1.494(6), N4–C72 1.503(6), C70–C71 1.528(6), C72–C73 1.520(6), C61–Si4–C69 104.2(2), C61–Si4–C70 114.7(2), C61–Si4–C73 110.9(2), C69–Si4–C70 110.2(2), C69–Si4–C73 115.8(2), C70–Si4–C73 101.4(2), Si4–C70–C71 110.9(3), Si4–C73–C72 113.6(3), N4–C71–C70 110.9(4), N4–C72–C73 112.0(4), C71–N4–C72 115.5(4).

Das Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **5**·HCl ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Kationen sind hierbei über Wasserstoff-Brücken mit den Chlorid-Anionen verknüpft. Jedes Kation geht dabei mit zwei Anionen jeweils eine Wasserstoff-Brückenbindung ein, wobei die NH-Funktionen der Ammonium-Gruppe als Protonen-Donoren agieren.^[65] Dadurch kommt es zur Bildung einer vierzähligen linksgängigen Schraubenachse, wobei die Wasserstoff-Brücken regelmäßige, unendliche Helices entlang des Basisvektors [0 1 0] bilden. Hierdurch werden unendliche Molekül-Ketten entlang dieses Basisvektors geformt, aus denen die unpolaren Silatetralin-Gerüste zu entgegengesetzten Seiten aus diesen Ketten herausragen.

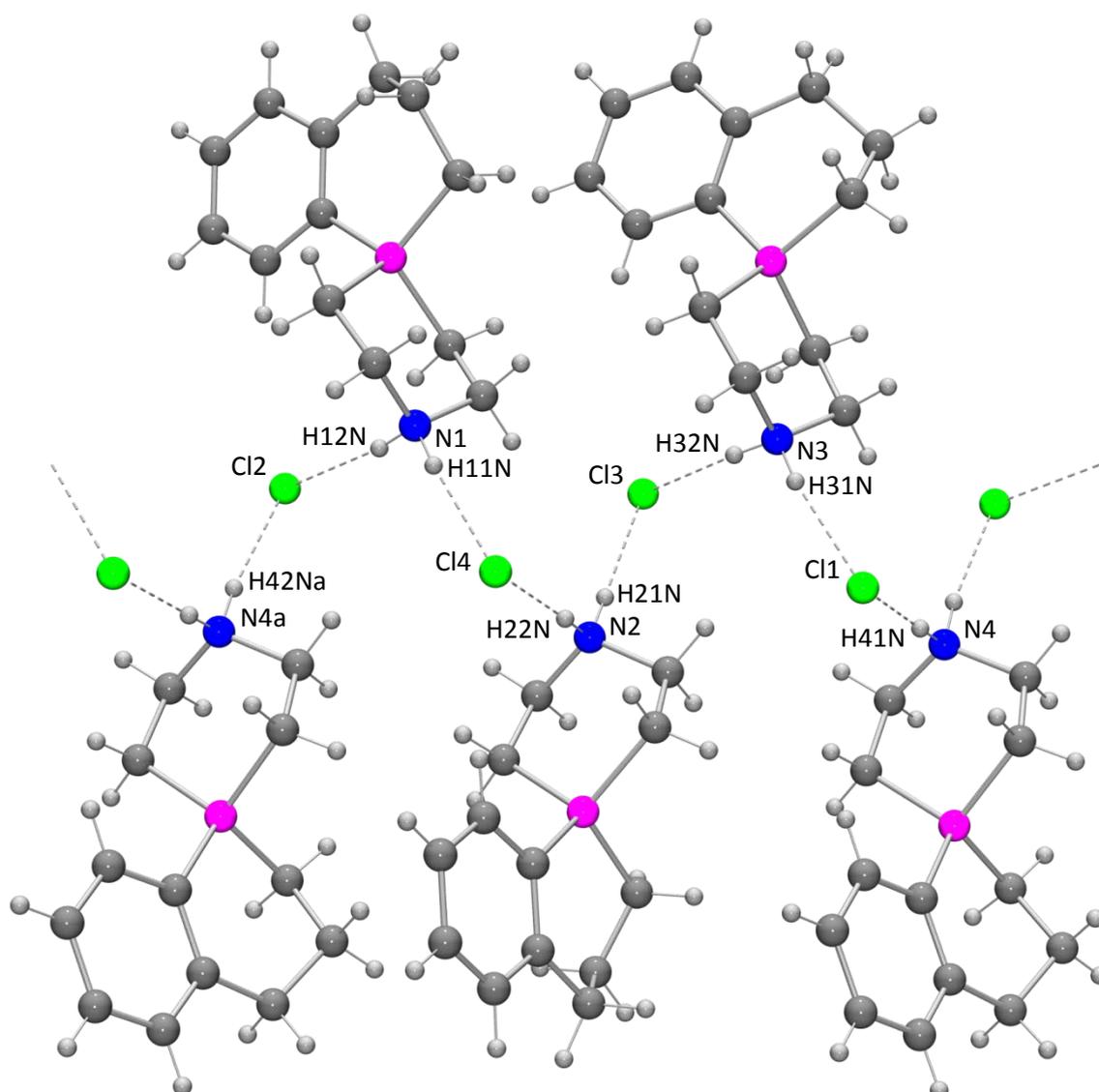


Abb. 3.2: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **5•HCl**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:^[65] N1–H11N 0.89(6), H11N···Cl4 2.24(6), N1···Cl4 3.120(4), N1–H11N···Cl4 171(4), N1–H12N 0.87(6), H12N···Cl2 2.28(6), N1···Cl2 3.146(5), N1–H12N···Cl2 172(5), N2–H21N 0.93(6), H21N···Cl3 2.19(6), N2···Cl3 3.113(4), N2–H21N···Cl3 172(5), N2–H22N 0.88(6), H22N···Cl4 2.26(6), N2···Cl4 3.139(5), N2–H22N···Cl4 178(5), N3–H31N 0.90(6), H31N···Cl1 2.23(6), N3···Cl1 3.109(4), N3–H31N···Cl1 168(4), N3–H32N 0.89(5), H32N···Cl3 2.26(5), N3···Cl3 3.140(5), N3–H32N···Cl3 169(4), N4–H41N 0.82(5), H41N···Cl1 2.34(5), N4···Cl1 3.154(5), N4–H41N···Cl1 173(3), N4a–H42Na 0.97(6), H42Na···Cl2 2.16(6), N4a···Cl2 3.111(4), N4a–H42Na···Cl2 168(4).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **40** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit drei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (*Molekül I, II und III*), von denen eines (*Molekül II*) eine fehlgeordnete Molekülstruktur aufweist (zwei verschiedene Konformationen der Silatetralin-Einheit), die an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden soll (die vollständigen Informationen sind dem Anhang A zu entnehmen). Die Molekülstrukturen von **40** im Kristall sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Das Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **40** ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Alle OH-Gruppen von **40** agieren gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren,^[65] was zu einem zweidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus starken O–H···O-Brücken führt. Dabei ist jedes Molekül über vier Wasserstoff-Brücken mit vier Nachbarmolekülen verknüpft, wodurch es zur Bildung unendlicher Schichten entlang der Vektorebene [0 0 1] kommt.

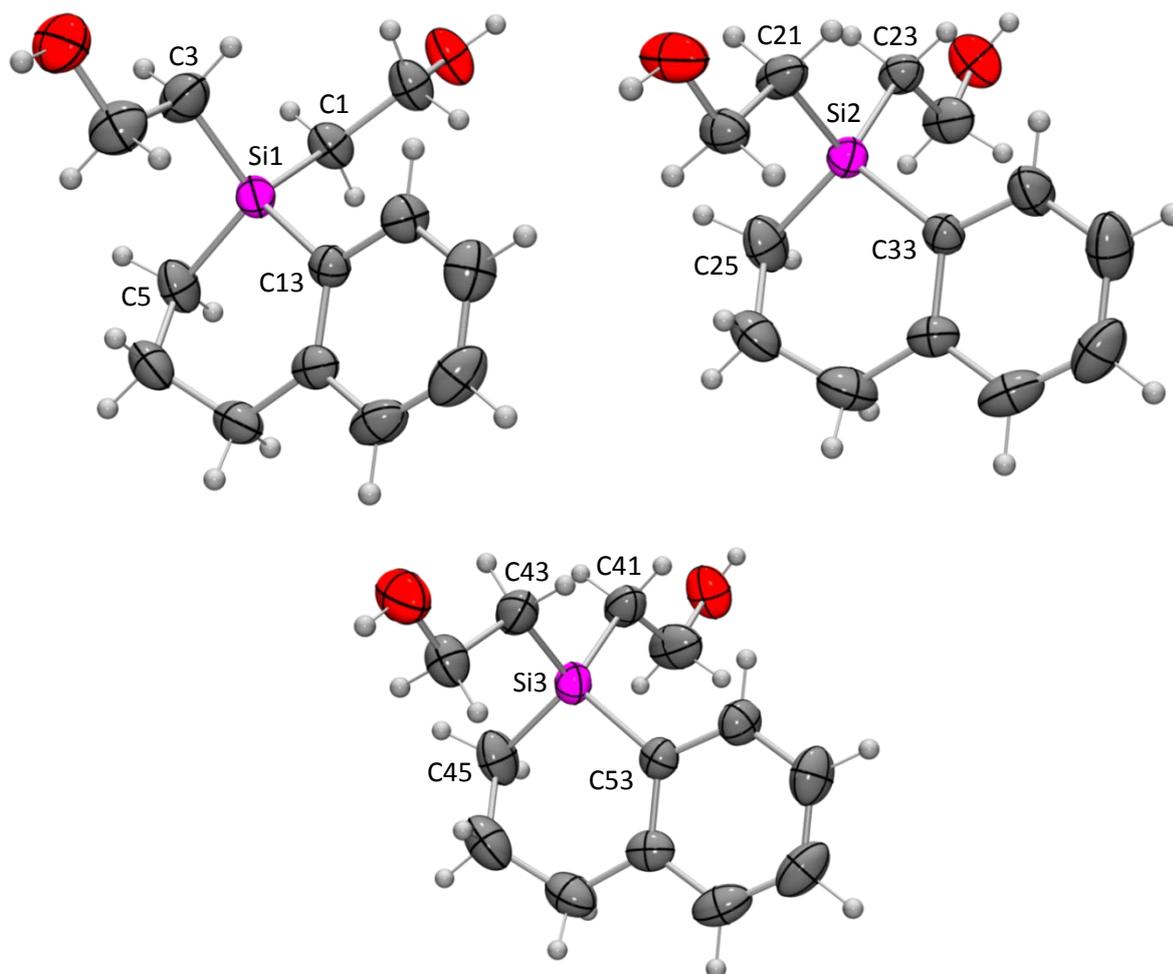


Abb. 3.3: Molekülstrukturen der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **40** im Kristall (*Molekül I*, links oben; *Molekül II*, rechts oben; *Molekül III*, unten) mit Angabe des verwendeten Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der fehlgeordnete Molekülteil von *Molekül II* mit der geringeren Besetzung nicht dargestellt (Besetzung der abgebildeten Struktur 77%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der *Moleküle I-III* im Kristall wieder. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül I*: Si1–C1 1.896(2), Si1–C3 1.882(2), Si1–C5 1.872(2), Si1–C13 1.8880(19), C1–Si1–C3 109.49(11), C1–Si1–C5 107.71(10), C1–Si1–C13 112.44(9), C3–Si1–C5 112.98(12), C3–Si1–C13 109.46(10), C5–Si1–C13 104.72(10). *Molekül II*: Si2–C21 1.889(2), Si2–C23 1.900(2), Si2–C25 1.860(3), Si2–C33 1.8808(19), C21–Si2–C23 105.61(9), C21–Si2–C25 112.03(12), C21–Si2–C33 109.52(9), C23–Si2–C25 113.54(11), C23–Si2–C33 111.74(9), C25–Si2–C33 104.49(10). *Molekül III*: Si3–C41 1.893(2), Si3–C43 1.896(2), Si3–C45 1.868(3), Si3–C53 1.881(2), C41–Si3–C43 105.81(11), C41–Si3–C45 113.68(12), C41–Si3–C53 110.20(9), C43–Si3–C45 113.29(12), C43–Si3–C53 110.36(10), C45–Si3–C53 103.56(11).

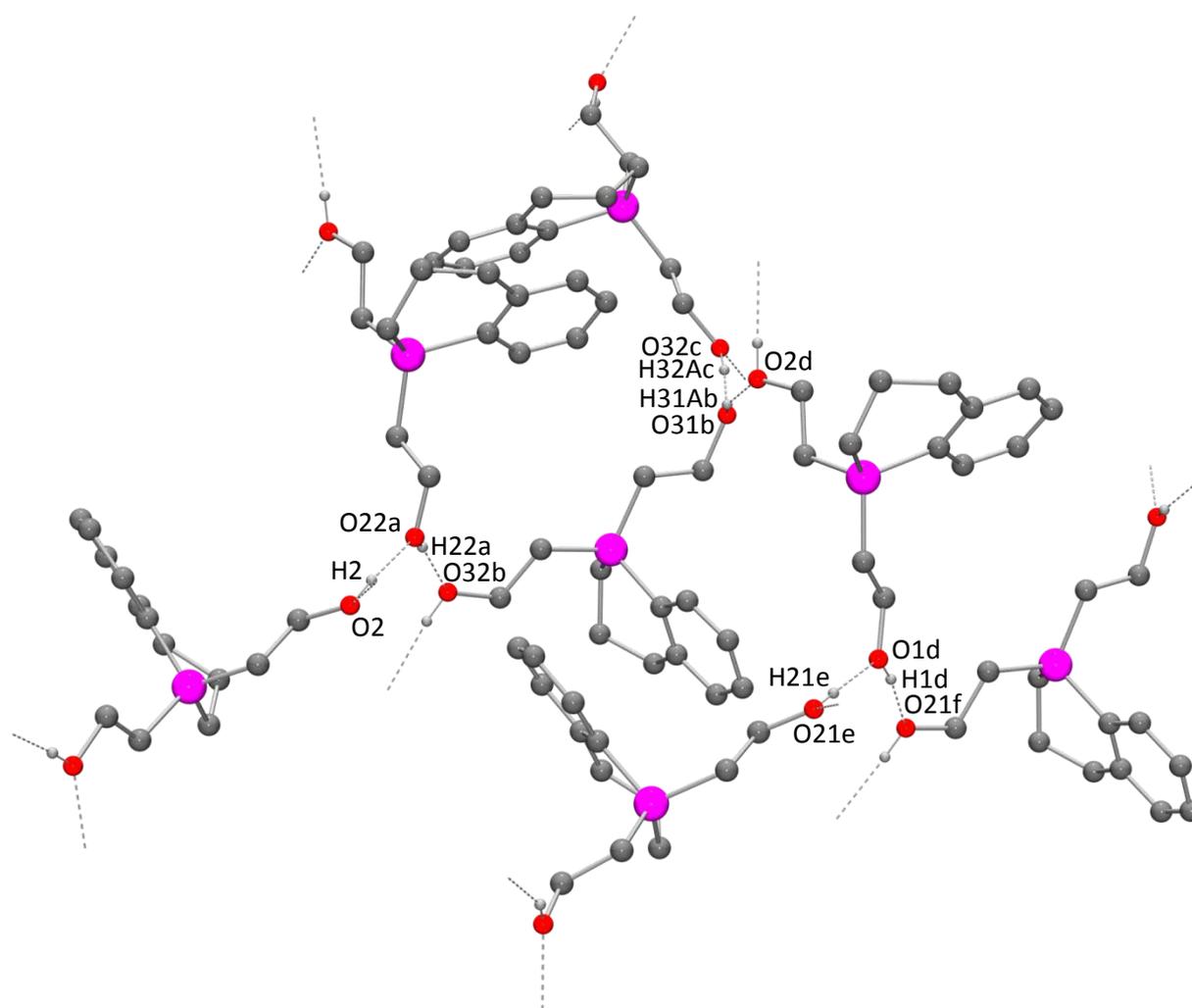


Abb. 3.4: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **40**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome dargestellt sowie der fehlgeordnete Molekülteil von *Molekül II* mit der geringeren Besetzung nicht dargestellt (Besetzung der abgebildeten Struktur 77%). Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:^[65] O1d–H1d 0.84, H1d···O21f 1.83, O1d···O21f 2.657(3), O1d–H1d···O21f 171, O2–H2 0.84, H2···O22a 1.87, O2···O22a 2.697(3), O2–H2···O22a 167, O21e–H21e 0.84, H21e···O1d 1.83, O21e···O1d 2.675(3), O21e–H21e···O1d 178, O22a–H22a 0.84, H22a···O32b 1.90, O22a···O32b 2.703(3), O22a–H22a···O32b 160, O31b–H31Ab 0.84, H31Ab···O2d 1.91, O31b···O2d 2.712(3), O31b–H31Ab···O2d 159, O32c–H32Ac 0.84, H32Ac···O31b 1.87, O32c···O31b 2.702(3), O32c–H32Ac···O31b 173.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **43** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **43** im Kristall ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

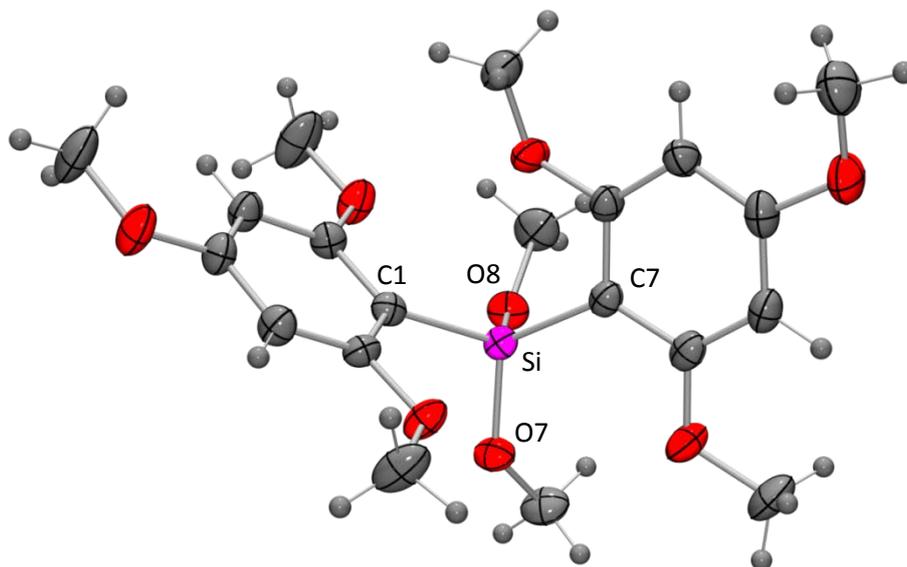


Abb. 3.5: Molekülstruktur von **43** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O7 1.6317(14), Si–O8 1.6355(12), Si–C1 1.8784(16), Si–C7 1.8809(18), O7–Si–O8 102.90(7), O7–Si–C1 104.33(7), O7–Si–C7 114.71(7), O8–Si–C1 115.35(7), O8–Si–C7 109.31(7), C1–Si–C7 110.15(7).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **44** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **44** im Kristall ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

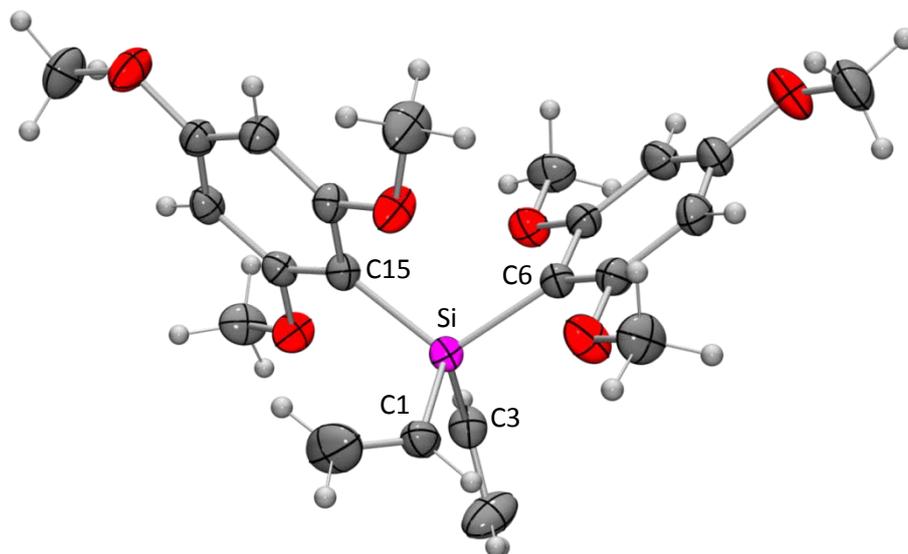
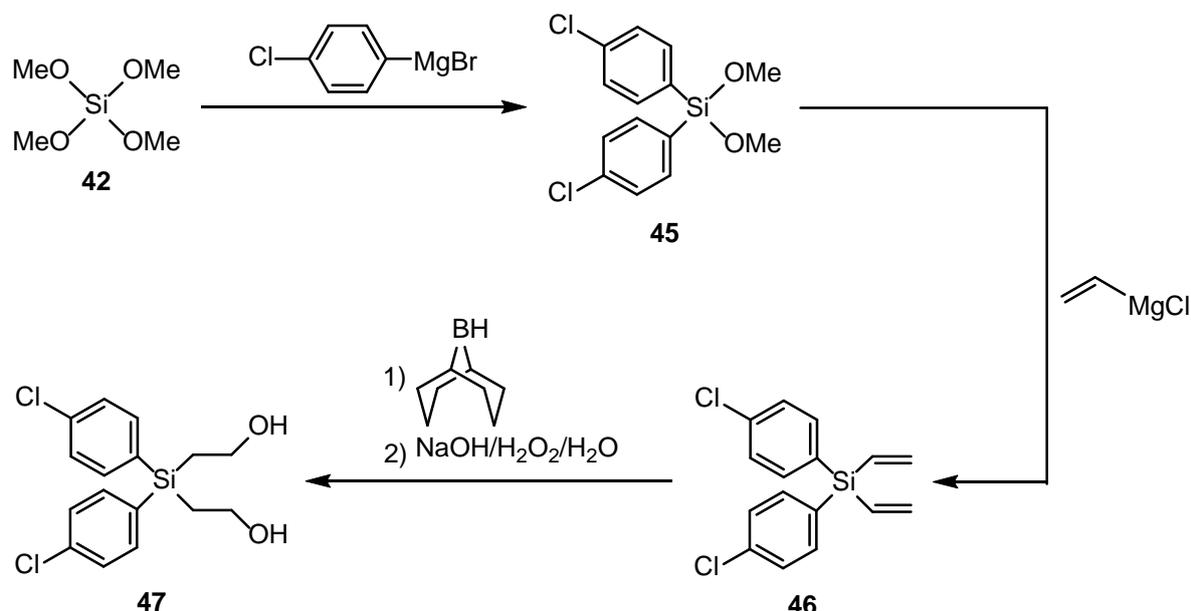


Abb. 3.6: Molekülstruktur von **44** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8302(17), Si–C3 1.8678(14), Si–C6 1.8959(14), Si–C15 1.8804(14), C1–Si–C3 104.57(7), C1–Si–C6 114.39(7), C1–Si–C15 108.00(7), C3–Si–C6 106.88(6), C3–Si–C15 115.15(7), C6–Si–C15 108.05(6).

3.2 Beiträge zur Synthese von Sila-L-741,626 (6b)

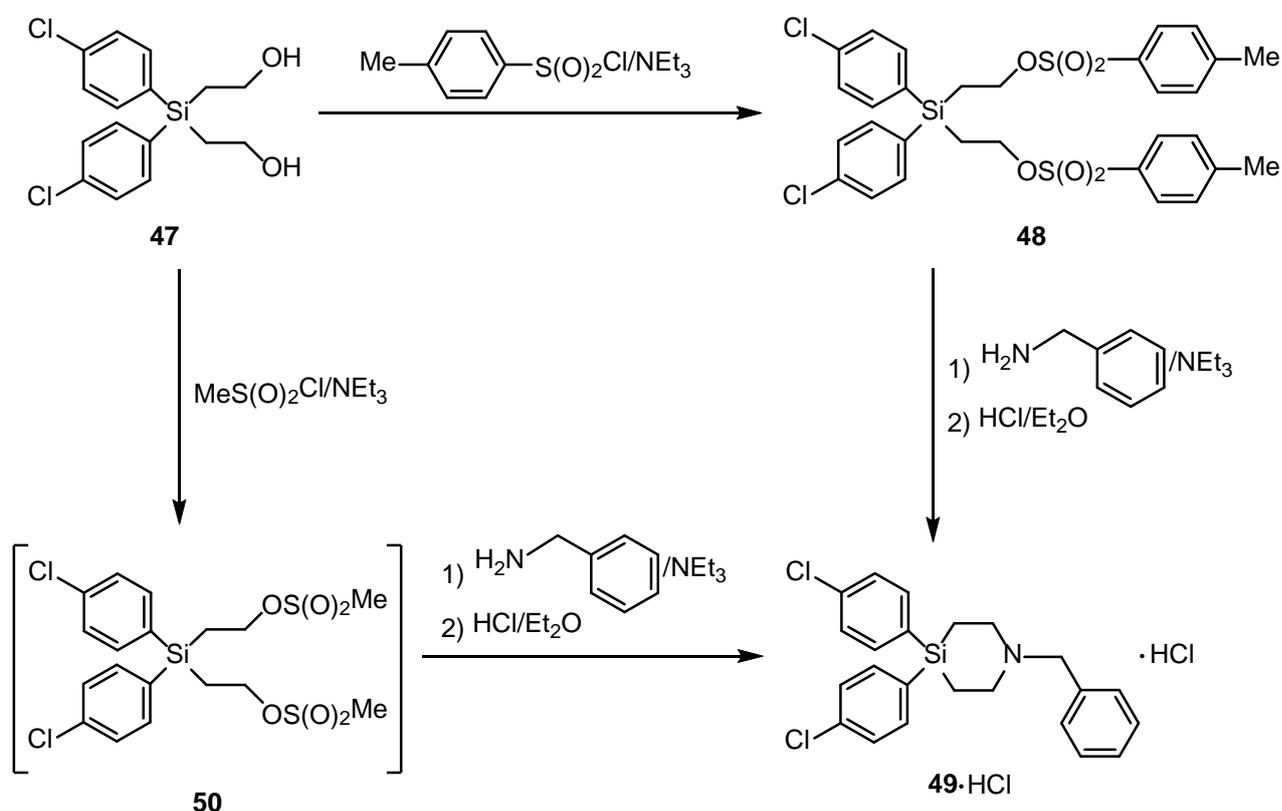
Durch Umsetzung von Tetramethoxysilan (**42**) gemäß *Schema 3.4* mit zwei Mol-Äquivalenten (4-Chlorphenyl)magnesiumbromid in Diethylether wurde Bis(4-chlorphenyl)dimethoxysilan (**45**) entsprechend Lit. [3] dargestellt. Die verbleibenden Methoxygruppen von **45** wurden anschließend durch Reaktion mit zwei Mol-Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid in Diethylether substituiert, wodurch Bis(4-chlorphenyl)divinylsilan (**46**) gemäß Lit. [3] erhalten wurde. Durch Hydroborierung von **46** mit zwei Mol-Äquivalenten 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in Tetrahydrofuran und anschließende Umsetzung mit einer 3 M wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und einer 30%igen (w/w) wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid wurde Bis(4-chlorphenyl)bis(2-hydroxyethyl)silan (**47**) gemäß Lit. [19] erhalten.



Schema 3.4

Die weitere Umsetzung von **47** gemäß *Schema 3.5* mit zwei Mol-Äquivalenten *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin führte entsprechend Lit. [19] zu Bis(4-chlorphenyl)bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (**48**), welches mit einem Überschuss Benzylamin in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase in Acetonitril zu 1-Benzyl-4,4-bis(4-chlorphenyl)-4-silapiperidin (**49**) umgesetzt wurde. Dieses wurde nach Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Diethylether als das entsprechende Hydrochlorid 1-Benzyl-4,4-bis(4-chlorphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (**49**·HCl) entsprechend Lit. [19] isoliert.

Die Synthese von **49**·HCl konnte zusätzlich gemäß *Schema 3.5* in einer Eintopf-Reaktion realisiert werden. Hierzu wurde **47** zunächst mit zwei Mol-Äquivalenten Methansulfonylchlorid in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin zu Bis(4-chlorphenyl)bis((2-methylsulfonyloxy)ethyl)silan (**50**) umgesetzt. Anschließend wurden lediglich angefallene Salze vom Reaktionsgemisch abgetrennt sowie überschüssiges Lösungsmittel und Methansulfonylchlorid im Vakuum entfernt. Das Zwischenprodukt **50** wurde anschließend ohne weitere Reinigung in Acetonitril mit einem Überschuss Benzylamin in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase zu dem 4-Silapiperidin **49** umgesetzt, das nach weiterer Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Diethylether als das entsprechende Hydrochlorid **49**·HCl isoliert wurde (77% Ausbeute in Bezug auf **47**).

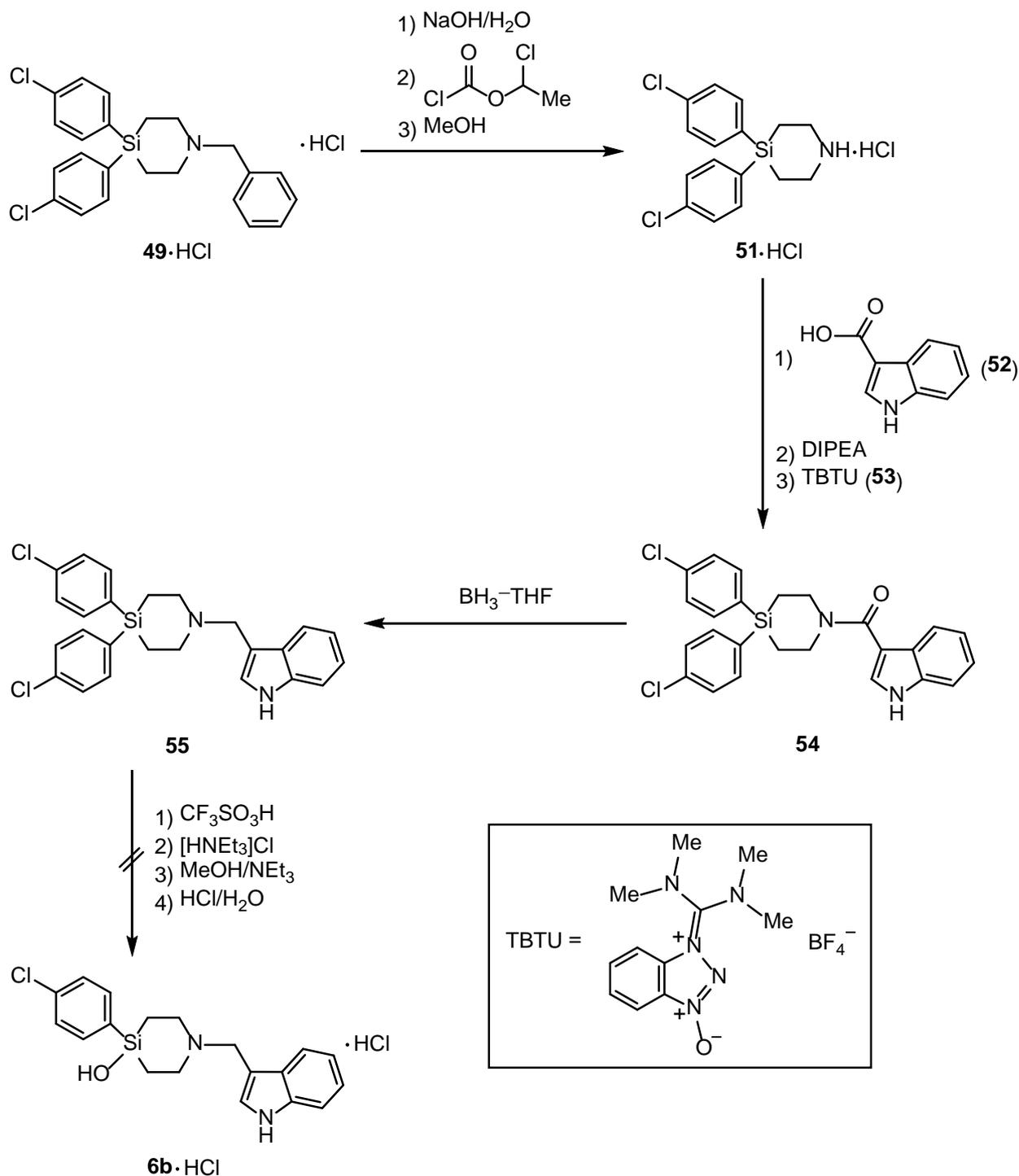


Schema 3.5

Im weiteren Verlauf der angestrebten Synthese von **6b** gemäß *Schema 3.6* wurde **49**·HCl zunächst mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid in das freie Amin **49** überführt, das in Anlehnung an Lit. [66] durch Reaktion mit Chlorameisensäure-1-chlorethylester in Dichlormethan und anschließende Reaktion des entstandenen Carbamates mit Methanol^[43] zu 4,4-Bis(4-chlorphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (**51**·HCl) umgesetzt wurde. Im Gegensatz

SYNTHESE SILICIUMHALTIGER WIRKSTOFFE UND WIRKSTOFF-BAUSTEINE DES
4-SILAPIPERIDIN-TYPS

zu der in Lit. [66] beschriebenen Synthese von **51**·HCl wurde im finalen Schritt nicht aus Ethanol kristallisiert, sondern aus Methanol, so dass in diesem Fall das Produkt nicht wie in Lit. [66] beschrieben als Hemiethanol-Solvat, sondern als lösungsmittelfreies Hydrochlorid in 84%iger Ausbeute isoliert werden konnte.



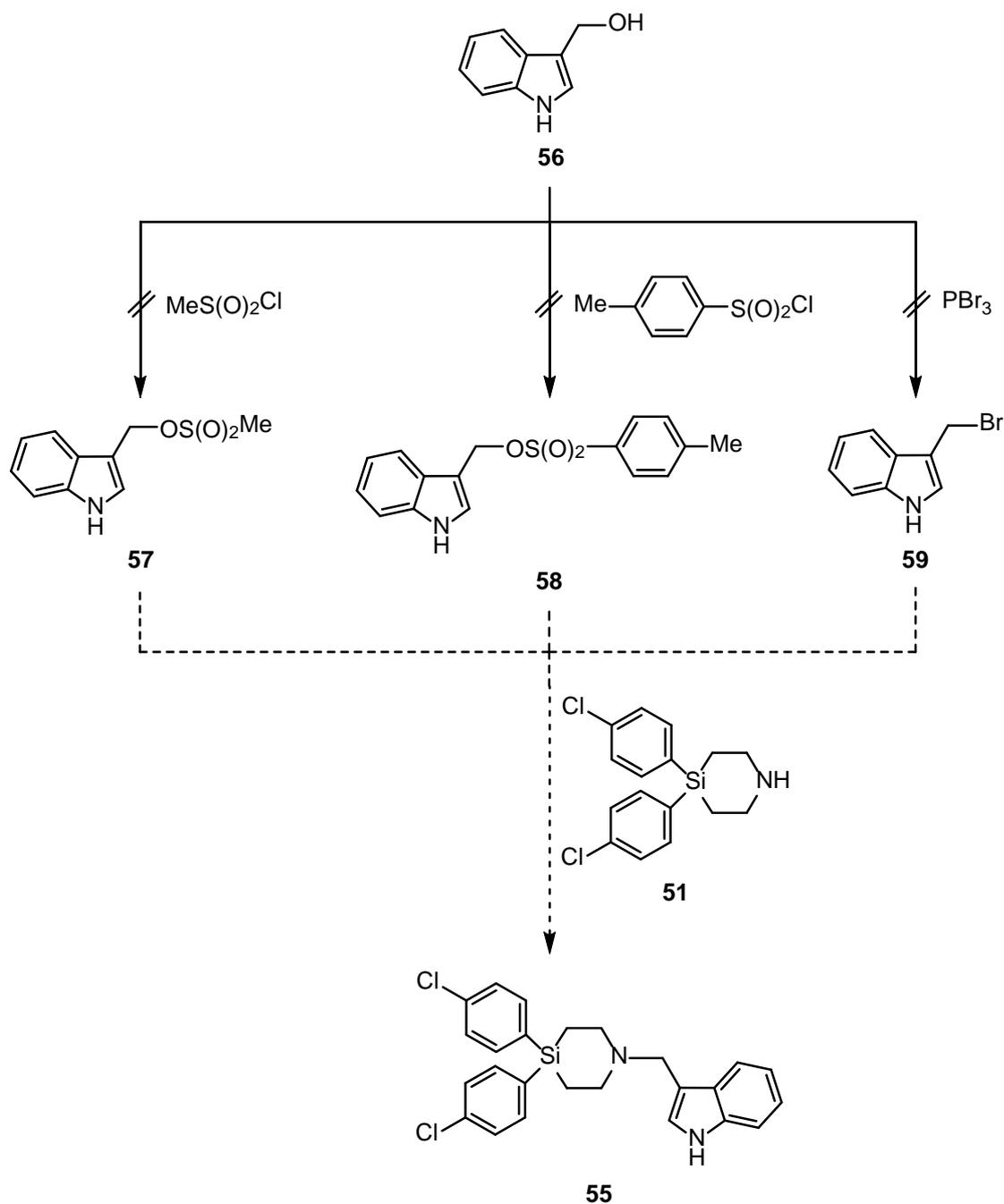
Schema 3.6

Die anschließende Reaktion von **51**·HCl mit 1*H*-Indol-3-carbonsäure (**52**) in Tetrahydrofuran in Anwesenheit von 1-[Bis(dimethylamino)methylen]-1*H*-1,2,3-benzotriazol-1-ium-3-oxid-tetrafluoroborat (TBTU, **53**) als Kupplungsreagenz^[67-69] und *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) als Hilfsbase lieferte in 74%iger Ausbeute 4,4-Bis(4-chlorphenyl)-1-((1*H*-indol-3-yl)carbonyl)-4-silapiperidin (**54**). Weitere Umsetzung von **54** mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex als Reduktionsreagenz ergab in 50%iger Ausbeute 4,4-Bis(4-chlorphenyl)-1-((1*H*-indol-3-yl)methyl)-4-silapiperidin (**55**). Der finale Syntheseschritt, die Abspaltung einer der beiden 4-Chlorphenyl-Gruppen in Anlehnung an Lit. [3] unter Verwendung von drei Mol-Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure, die folgende sequentielle Behandlung mit Triethylammoniumchlorid, Methanol, Chlorwasserstoff in Diethylether und anschließendes Versetzen mit Wasser, scheiterte jedoch. Es ergaben sich keinerlei Hinweise auf die Entstehung des gewünschten Produktes 4-(4-Chlorphenyl)-4-hydroxy-1-((1*H*-indol-3-yl)methyl)-4-silapiperidiniumchlorid (**6b**·HCl).

Alternativ zur oben genannten Syntheseroute wurde eine vereinfachte Synthese von **55** gemäß *Schema 3.7* angedacht, um den kostenintensiven Kupplungsschritt mittels TBTU (**53**) und die anschließende Reduktion mittels Boran-Tetrahydrofuran-Komplex, die nur mäßige Ausbeuten lieferte, zu umgehen. Hierbei sollte **51** direkt mit einem entsprechenden 1*H*-Indol-Derivat in Anlehnung an die in Kapitel 3.1 beschriebene Synthese von **2-4** umgesetzt und somit die Seitenkette ohne Umwege direkt eingeführt werden. Als Ausgangsprodukt fiel die Wahl auf 3-(Hydroxymethyl)-1*H*-indol (1*H*-Indol-3-carbinol, **56**), das entweder durch Umsetzung mit Methansulfonylchlorid, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid respektive Phosphortribromid mit einer starken Abgangsgruppe versehen werden sollte, um somit die 3-Methyl-1*H*-indol-Derivate **57**, **58** und **59** gemäß *Schema 3.7* zu erhalten.

Jedoch konnte in keinem der drei Fälle die Entstehung des gewünschten Produkts nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass 3-Methyl-1*H*-indol-Derivate mit guten Abgangsgruppen an der 3-Methyl-Position durch ihre intrinsische Instabilität einer schnellen Zersetzung unterliegen, wie es von anderen 3-Methyl-1*H*-indol-Derivaten bereits bekannt ist.^[70]

SYNTHESE SILICIUMHALTIGER WIRKSTOFFE UND WIRKSTOFF-BAUSTEINE DES
4-SILAPIPERIDIN-TYPS



Schema 3.7

Die Verbindungen **49**·HCl, **51**·HCl, **54** und **55** wurden als farblose Feststoffe erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **48** und **54** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **48** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **48** im Kristall ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

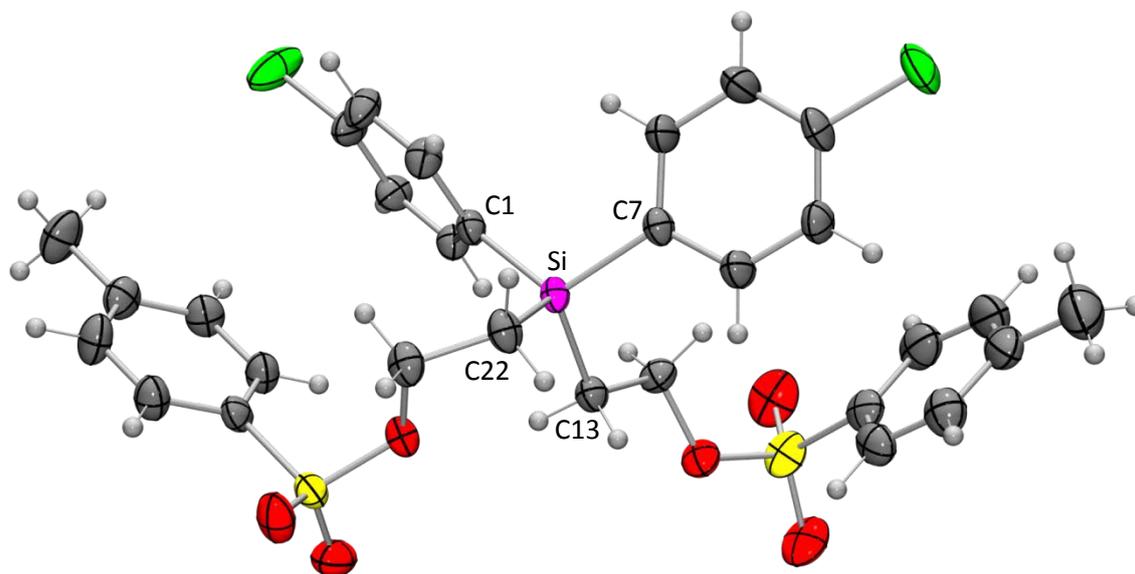


Abb. 3.7: Molekülstruktur von **48** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.861(2), Si–C7 1.8726(18), Si–C13 1.8743(18), Si–C22 1.880(2), C1–Si–C7 111.18(8), C1–Si–C13 112.31(9), C1–Si–C22 109.29(9), C7–Si–C13 107.88(8), C7–Si–C22 105.86(8), C13–Si–C22 110.11(9).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **54** wurden direkt aus Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **54** im Kristall ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

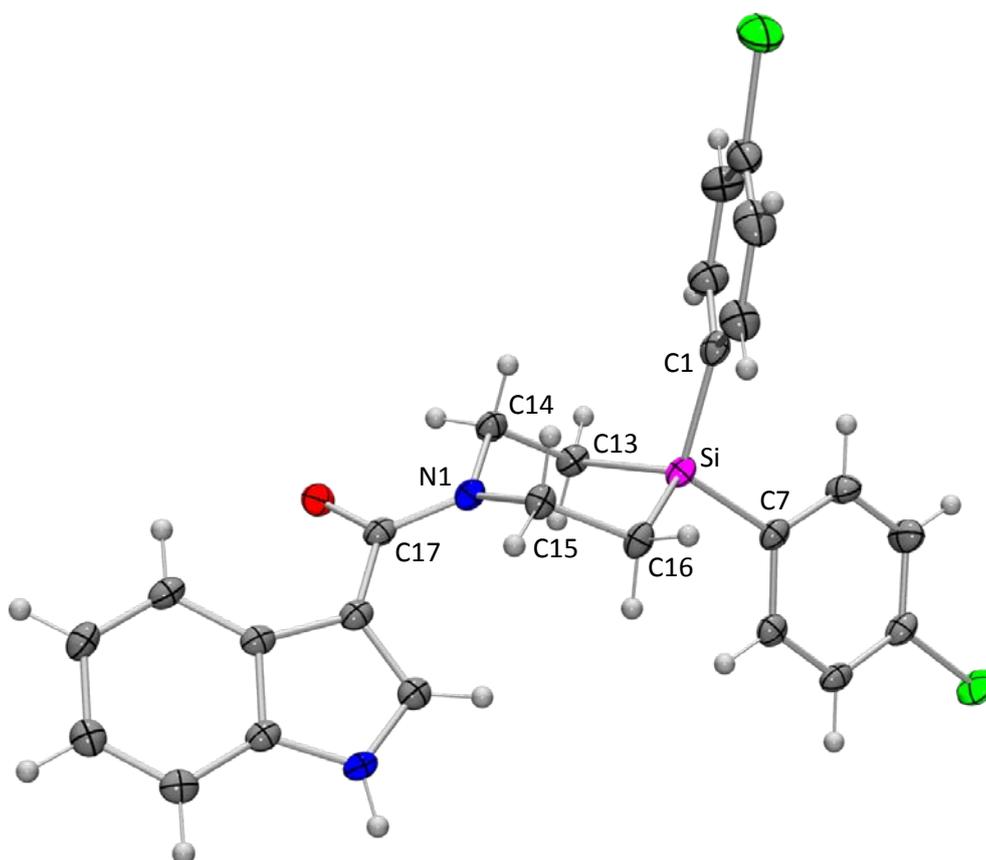


Abb. 3.8: Molekülstruktur von **54** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.879(2), Si–C7 1.869(2), Si–C13 1.866(2), Si–C16 1.876(2), N1–C14 1.467(2), N1–C15 1.463(2), N1–C17 1.361(3), C13–C14 1.537(3), C15–C16 1.536(3), C1–Si–C7 113.10(9), C1–Si–C13 105.65(9), C16–Si–C1 110.36(9), C7–Si–C13 112.36(9), C7–Si–C16 111.92(9), C13–Si–C16 102.81(9), Si–C13–C14 108.57(13), Si–C16–C15 111.19(13), N1–C14–C13 110.89(16), N1–C15–C16 113.26(15), C14–N1–C15 116.17(16), C14–N1–C17 117.97(16), C15–N1–C17 124.44(16).

Das Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **54** ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Die NH-Funktion der 1*H*-Indol-Einheit fungiert hier als Protonen-Donor, das Sauerstoff-Atom der Carbonyl-Funktion als Protonen-Akzeptor.^[65] Dadurch kommt es zur Bildung unendlicher Ketten entlang des Basisvektors [0 1 0].

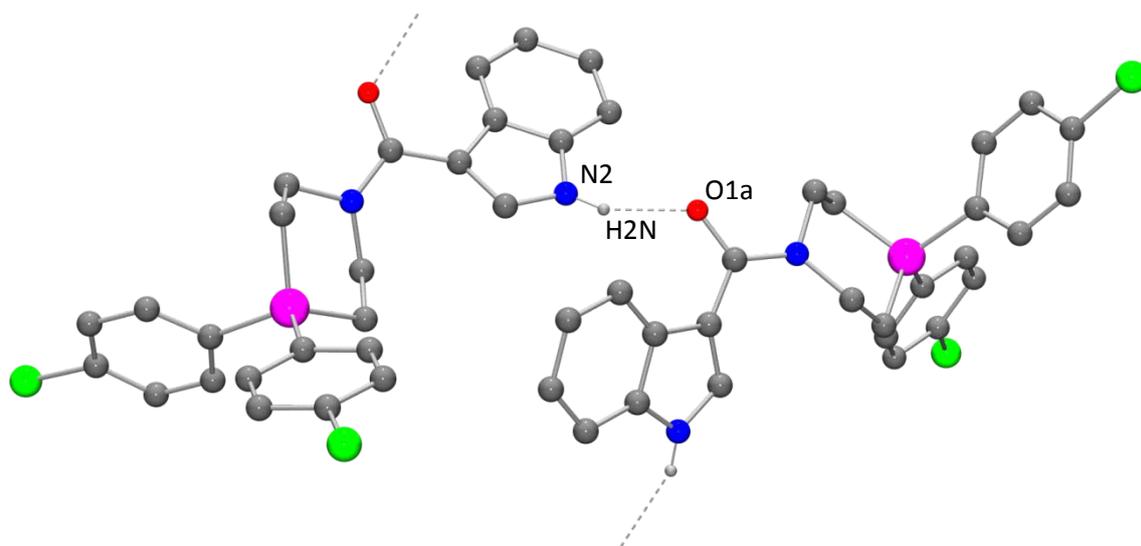
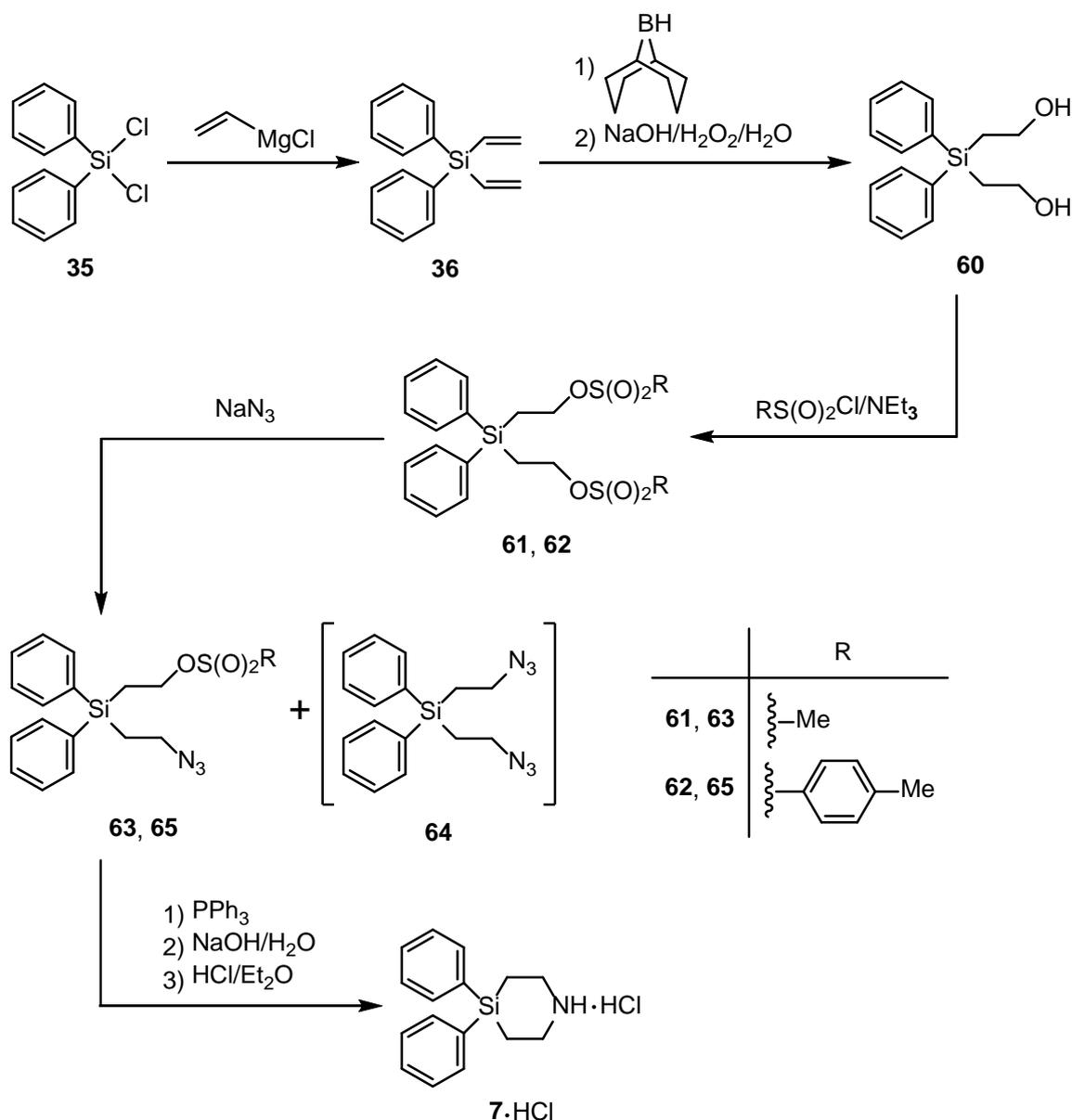


Abb. 3.9: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **54**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:^[65] N2–H2N 0.86(2), H2N···O1a 1.92(2), N2···O1a 2.738(2), N2–H2N···O1a 158(2).

3.3 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs

3.3.1 Modelluntersuchungen

4,4-Diphenyl-4-silapiperidin (**7**) wurde ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**35**) gemäß *Schema 3.8* in zwei alternativen jeweils fünfstufigen Synthesen hergestellt und als das Hydrochlorid 4,4-Diphenyl-4-silapiperidiniumchlorid (**7**·HCl) isoliert (Gesamtausbeute: 7% bzw. 5%).



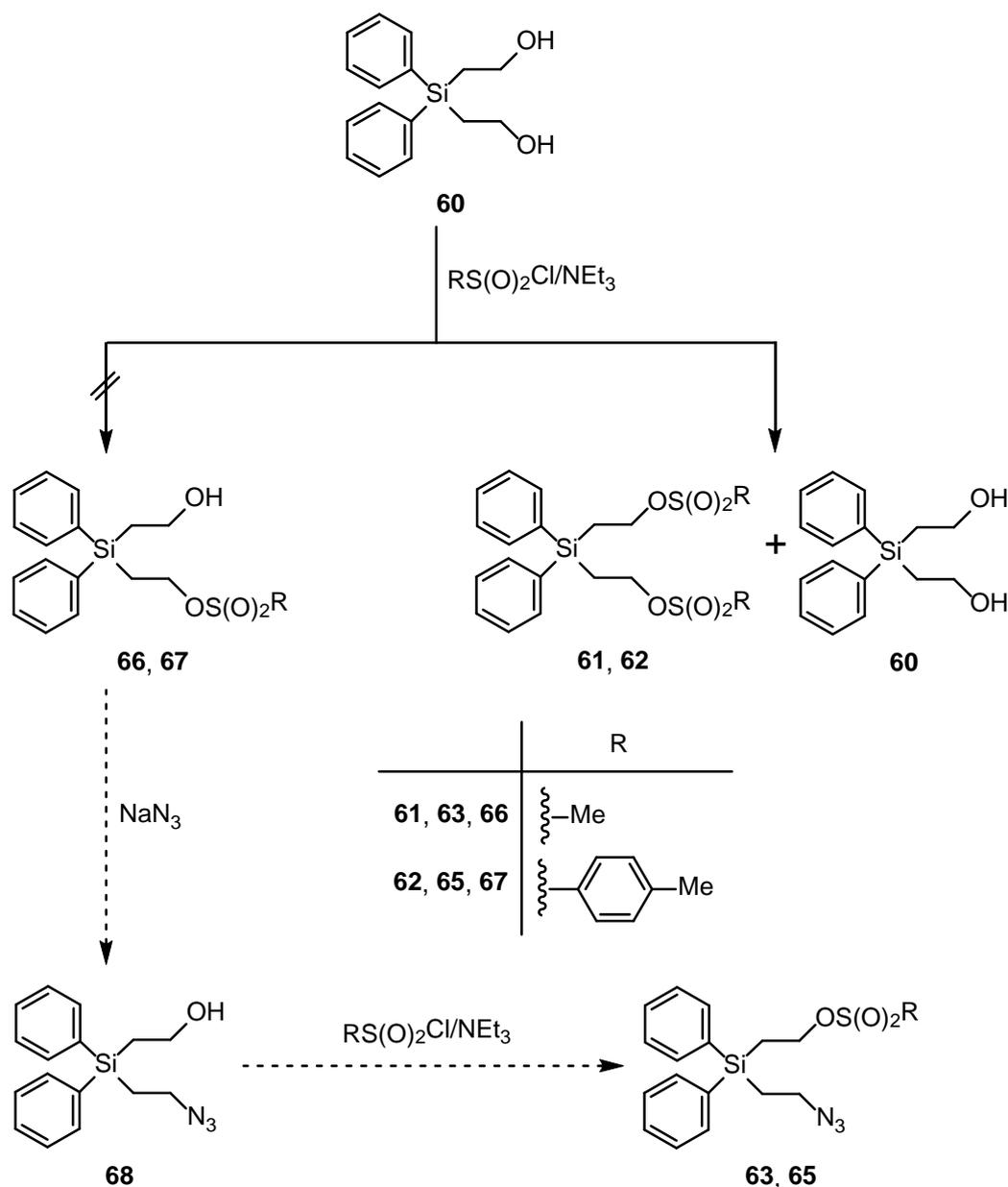
Schema 3.8

Die Synthese von Diphenyldivinylsilan (**36**) ausgehend von **35** wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben und wurde hier analog durchgeführt. Reaktion von **36** in Anlehnung an Lit. [71] mit zwei Mol-Äquivalenten 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in Tetrahydrofuran und anschließende Umsetzung mit einer 3 M wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und einer 30%igen (w/w) wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid ergab in 81%iger Ausbeute Bis(2-hydroxyethyl)diphenylsilan (**60**) als farblosen kristallinen Feststoff. Umsetzung von **60** mit zwei Mol-Äquivalenten Methansulfonylchlorid bzw. zwei Mol-Äquivalenten *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Dichlormethan in Gegenwart von einem Überschuss Triethylamin führte zu Bis(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (**61**, 68% Ausbeute) respektive Bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (**62**, 55% Ausbeute). Durch die anschließende Umsetzung von **61** bzw. **62** mit einem Mol-Äquivalent Natriumazid in *N,N*-Dimethylformamid wurde ein Gemisch aus (2-Azidoethyl)(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (**63**) und Bis(2-azidoethyl)diphenylsilan (**64**) respektive ein Gemisch aus (2-Azidoethyl)-2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (**65**) und **64** erhalten, das jeweils durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden konnte.^[72] Anschließende Reaktion von **63** bzw. **65** mit Triphenylphosphan in Dichlormethan lieferte jeweils das 4-Silapiperidin **7**, das nach Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Diethylether als Hydrochlorid **7**·HCl isoliert wurde (16% Ausbeute in Bezug auf **61**; 13% Ausbeute in Bezug auf **62**; für eine weitere Synthesemethode von **7**·HCl siehe Lit. [66]).

Auch wenn die o. g. Syntheserouten zur gewünschten Zielverbindung **7** führten, so ist die relativ geringe Gesamtausbeute hauptsächlich auf die unbefriedigende Synthese von **63** bzw. **65** zurückzuführen. Durch die nicht-selektive Reaktion des Natriumazids mit **61** bzw. **62** entstand, wie im obigen Abschnitt beschrieben, eine nicht unerhebliche Menge des Bis(2-azidoethyl)silans **64** als Nebenprodukt. Auch die Veränderung der Versuchsparameter, wie z. B. die Zugabe des Natriumazids in mehreren kleinen Portionen über einen längeren Zeitraum oder das vorherige Lösen des Natriumazids in *N,N*-Dimethylformamid und langsames Zutropfen dieser Lösung änderte nichts an dem Produktverhältnis von **63** und **64** bzw. **65** und **64**. Um dieses Problem zu lösen wurde eine optimierte Syntheseroute gemäß *Schema 3.9* angedacht, bei der versucht wurde, zunächst nur eine der beiden Hydroxy-Gruppen von **60** selektiv durch Reaktion mit einem Mol-Äquivalent Methansulfonylchlorid bzw. einem Mol-Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase zu substituieren, um somit (2-Hydroxyethyl)(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)diphenyl-

SYNTHESE SILICIUMHALTIGER WIRKSTOFFE UND WIRKSTOFF-BAUSTEINE DES
4-SILAPIPERIDIN-TYPS

silan (**66**) bzw. (2-Hydroxyethyl)(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (**67**) zu erhalten. Durch die Umsetzung von **66** bzw. **67** mit jeweils einem Mol-Äquivalent Natriumazid sollte anschließend in beiden Fällen **68** erhalten werden. Im weiteren Verlauf sollte durch Umsetzung der verbleibenden Hydroxy-Funktion von **68** durch Reaktion mit einem Mol-Äquivalent Methansulfonylchlorid bzw. einem Mol-Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Anwesenheit von Triethylamin **63** bzw. **65** erhalten werden.



Schema 3.9

Jedoch konnte sowohl bei der Umsetzung von **60** mit einem Mol-Äquivalent Methansulfonylchlorid als auch mit einem Mol-Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäurechlorid keine Reaktion zu den einfach substituierten Silanen **66** bzw. **67** beobachtet werden. Stattdessen konnten in beiden Fällen lediglich die zweifach substituierten Produkte **61** bzw. **62** sowie jeweils nicht umgesetztes Edukt **60** isoliert werden. Auch hier konnte durch Änderung der Versuchsparameter keinerlei Veränderung der Produktverteilung erzielt werden.

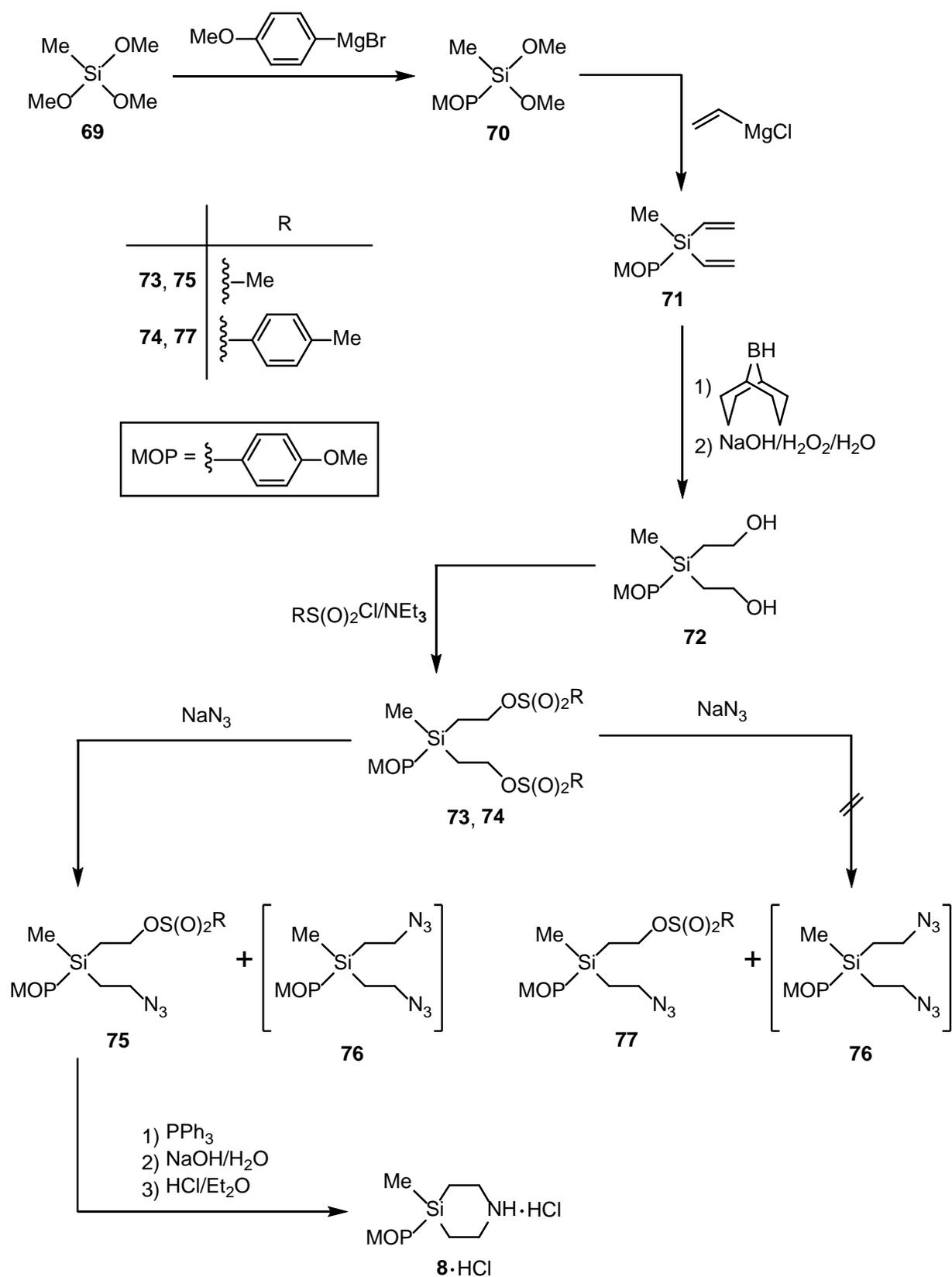
Die Verbindungen **7**·HCl und **60–65** wurden als farblose Feststoffe (**7**·HCl, **60** und **63–65**) bzw. farblose Öle (**61** und **62**) erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H: **60**; C, H, N: **7**·HCl; C, H, S: **61** und **62**) und NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) charakterisiert.

3.3.2 Synthese der Zielverbindung

In Anlehnung an die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Syntheserouten zu **7** wurde versucht, 4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silapiperidin (**8**) gemäß *Schema 3.10* ausgehend von Trimethoxymethylsilan (**69**) über zwei alternative Syntheserouten herzustellen, wobei nur eine Variante (über die jeweiligen mesylierten Zwischenstufen) das gewünschte Produkt in einer sechsstufigen Synthese lieferte. Verbindung **8** konnte in einer 5%igen Gesamtausbeute als das Hydrochlorid 4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silapiperidiniumchlorid (**8**·HCl) isoliert werden.

Durch Umsetzung von **69** mit einem Mol-Äquivalent (4-Methoxyphenyl)magnesiumbromid in Tetrahydrofuran wurde zunächst Dimethoxy(4-methoxyphenyl)methylsilan (**70**) in 71%iger Ausbeute erhalten. Die verbleibenden Methoxy-Gruppen von **70** wurden durch Umsetzung mit zwei Mol-Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran substituiert, wodurch (4-Methoxyphenyl)methyldivinylsilan (**71**) erhalten wurde (70% Ausbeute). Verbindung **71** konnte zusätzlich in einer Eintopf-Synthese ohne die Isolierung von **70** hergestellt werden (75% Ausbeute). Durch Hydroborierung von **71** mit zwei Mol-Äquivalenten 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in Tetrahydrofuran und anschließende Umsetzung mit einer 3 M wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und einer 30%igen (w/w) wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid wurde Bis(2-hydroxyethyl)(4-methoxyphenyl)methylsilan (**72**) in 74%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

SYNTHESE SILICIUMHALTIGER WIRKSTOFFE UND WIRKSTOFF-BAUSTEINE DES
4-SILAPIPERIDIN-TYPS



Schema 3.10

Verbindung **72** wurde anschließend durch Reaktion von zwei Mol-Äquivalenten Methansulfonylchlorid bzw. zwei Mol-Äquivalenten *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Dichlormethan in Anwesenheit von Triethylamin in Bis(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)-(4-methoxyphenyl)methylsilan (**73**, 69% Ausbeute) respektive Bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)(4-methoxyphenyl)methylsilan (**74**, 43% Ausbeute) überführt. Durch die anschließende Umsetzung von **73** bzw. **74** mit jeweils einem Mol-Äquivalent Natriumazid in *N,N*-Dimethylformamid wurde im Falle von **73** ein Gemisch aus (2-Azidoethyl)-(4-methoxyphenyl)methyl(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)silan (**75**) und Bis(2-azidoethyl)-(4-methoxyphenyl)methylsilan (**76**) erhalten, welches durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden konnte.^[72] Im Falle der Umsetzung von **74** mit Natriumazid konnte das gewünschte Zwischenprodukt (2-Azidoethyl)(4-methoxyphenyl)methyl(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (**77**) jedoch nicht erhalten werden. Es wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel lediglich das Nebenprodukt **76** isoliert. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich Verbindung **77** durch ihre hohe Instabilität auch bei schneller Reinigung durch Säulenchromatographie rasch zersetzte. Anschließende Reaktion von **75** mit Triphenylphosphan in Dichlormethan lieferte das 4-Silapiperidin **8**, das nach Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Diethylether als Hydrochlorid **8**·HCl isoliert wurde (18% Ausbeute in Bezug auf **73**).

Die Verbindungen **8**·HCl und **70–76** wurden als farblose Feststoffe (**8**·HCl und **72**), farblose Flüssigkeiten (**70** und **71**) bzw. farblose Öle (**73–76**) erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H: **70–72**; C, H, N: **8**·HCl; C, H, S: **73** und **74**) und NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **72** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **72** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Molekülstruktur von **72** im Kristall ist in Abbildung 3.10 gezeigt.

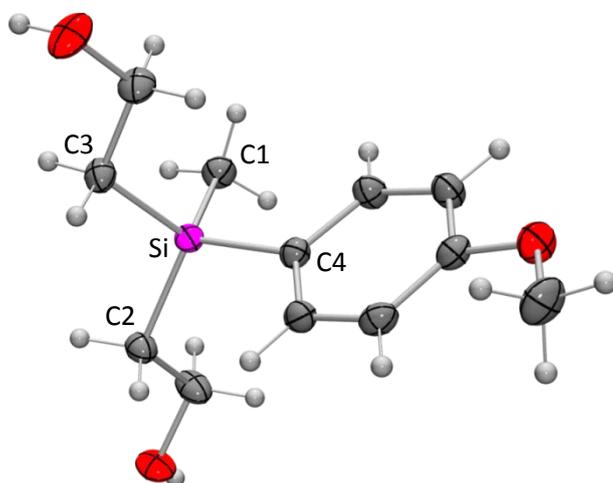


Abb. 3.10: Molekülstruktur von **72** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8743(14), Si–C2 1.8891(14), Si–C3 1.8939(13), Si–C4 1.8860(13), C1–Si–C2 109.72(6), C1–Si–C3 110.41(7), C1–Si–C4 109.07(6), C2–Si–C3 109.09(6), C2–Si–C4 111.83(6), C3–Si–C4 106.69(6).

Alle OH-Gruppen von **72** agieren gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem zweidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus starken O–H···O-Brücken führt (Abbildung 3.11).^[65] Dabei ist jedes Molekül über vier Wasserstoff-Brücken mit vier Nachbarmolekülen verknüpft, wodurch sich unendliche Schichten entlang der Vektorebene [0 1 0] bilden. Die sterisch anspruchsvolleren 4-Methoxyphenyl-Gruppen ragen nahezu rechtwinklig aus diesen Schichten heraus, wobei die sterisch weniger anspruchsvollen Methyl-Gruppen in einem sehr flachen Winkel zu diesen Schichten stehen.

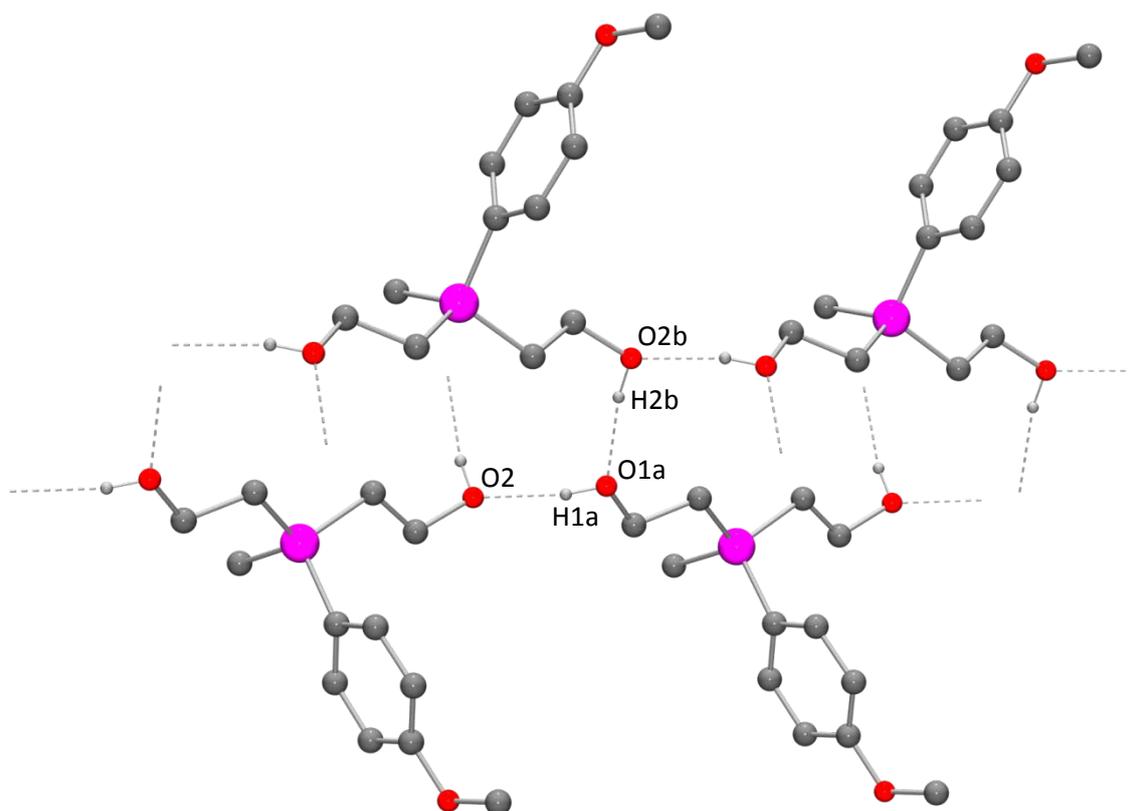


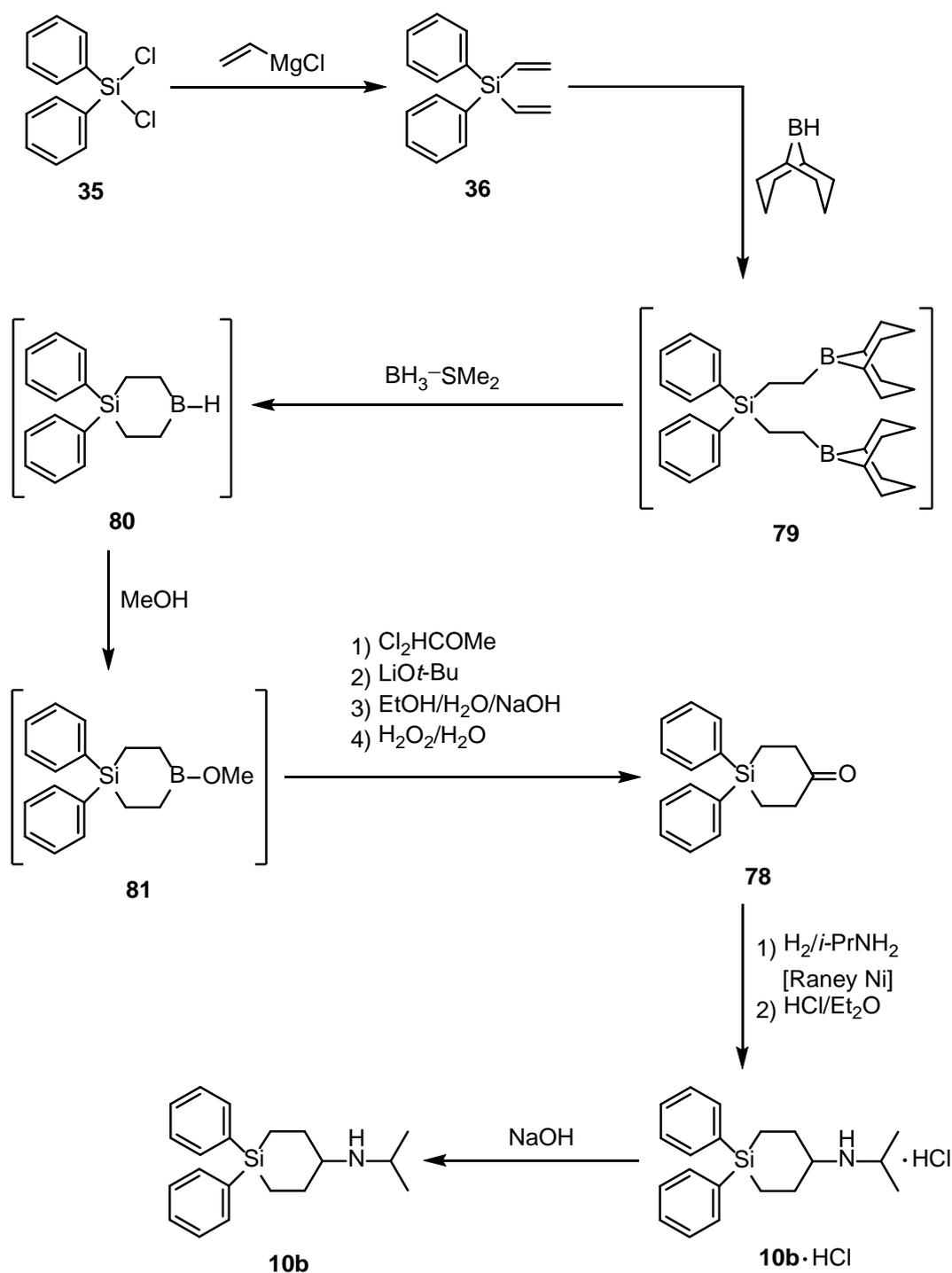
Abb. 3.11: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **72**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°].^[65] O1a–H1a 0.84(3), H1a···O2 1.89(3), O1a···O2 2.7122(16), O1a–H1a···O2 164(2), O2b–H2b 0.88(2), H2b···O1a 1.88(2), O2b···O1a 2.7472(17), O2b–H2b···O1a 168(2).

4 Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs

4.1 Synthese von (4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylamin (Sila-pramiverin, 10b)

Die Darstellung von (4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylamin (Sila-Pramiverin, **10b**) wurde ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**35**) über eine vierstufige Syntheseroute gemäß *Schema 4.1* realisiert (Gesamtausbeute: 52%). Im ersten Syntheseschritt wurde Diphenyldivinylsilan (**36**), wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, ausgehend von **35** hergestellt. Im nächsten Syntheseschritt wurde Verbindung **36** in einer Eintopf-Reaktion in 4,4,-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-on (**78**) überführt, wobei eine von H. C. Brown et al. und H. A. Soderquist et al. entwickelte Synthese-Methode Anwendung fand.^[73] Hierzu wurde zunächst durch Umsetzung von **36** mit zwei Mol-Äquivalenten 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) in *n*-Hexan das entsprechende Bis-(2-borylethyl)silan **79** gebildet. Durch dessen weitere Umsetzung mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex wurde unter Abspaltung von zwei Mol-Äquivalenten 9-BBN und gleichzeitigem Ringschluss 4,4,-Diphenyl-4-silaborinan (**80**) gebildet, das durch anschließende Methanolyse unter Wasserstoff-Entwicklung zu *B*-Methoxy-4,4-diphenyl-4-silaborinan (**81**) reagierte. Im letzten Schritt der Reaktionssequenz wurde durch sequentielle Umsetzung von **81** mit 1,1-Dichlordimethylether, Lithium-*tert*-butanolat und Ethanol in Tetrahydrofuran sowie anschließende Reaktion mit Natriumhydroxid und einer 30%igen (w/w) wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid schließlich das gewünschte Produkt 4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-on (**78**) in 82%iger Ausbeute (in Bezug auf **36**) erhalten. Die Zwischenprodukte **79–81** wurden im Zuge dieser Synthese nicht isoliert. Die anschließende reduktive Aminierung der Carbonyl-Funktion von **78** wurde durch Umsetzung mit sieben Mol-Äquivalenten Isopropylamin in Methanol im Autoklaven in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator realisiert.^[74] Durch anschließende Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Diethylether wurde das entsprechende Hydrochlorid (4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylammoniumchlorid (**10b**·HCl) in 83%iger Ausbeute erhalten. Die Umsetzung von **10b**·HCl mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid lieferte schließlich **10b** (96% Ausbeute).

SYNTHESE SILICIUMHALTIGER WIRKSTOFFE UND WIRKSTOFF-BAUSTEINE DES
4-SILACYCLOHEXAN-1-ON- UND (4-SILACYCLOHEXAN-1-YL)AMIN-TYPS



Schema 4.1

Die Verbindungen **10b**, **10b**·HCl und **78**, wurden als farblose Feststoffe (**10b**·HCl und **78**) bzw. farbloses Öl (**10b**) erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H: **78**; C, H, N: **10b** und **10b**·HCl) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **78** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **78** konnten direkt aus der Synthese gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **78** im Kristall ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

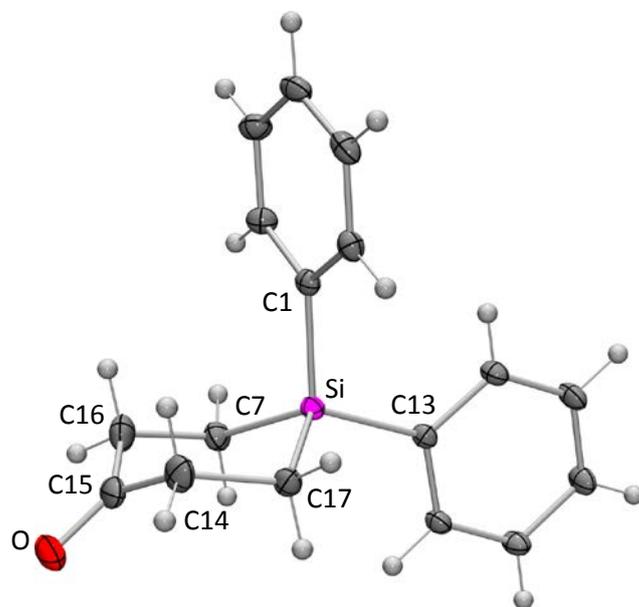
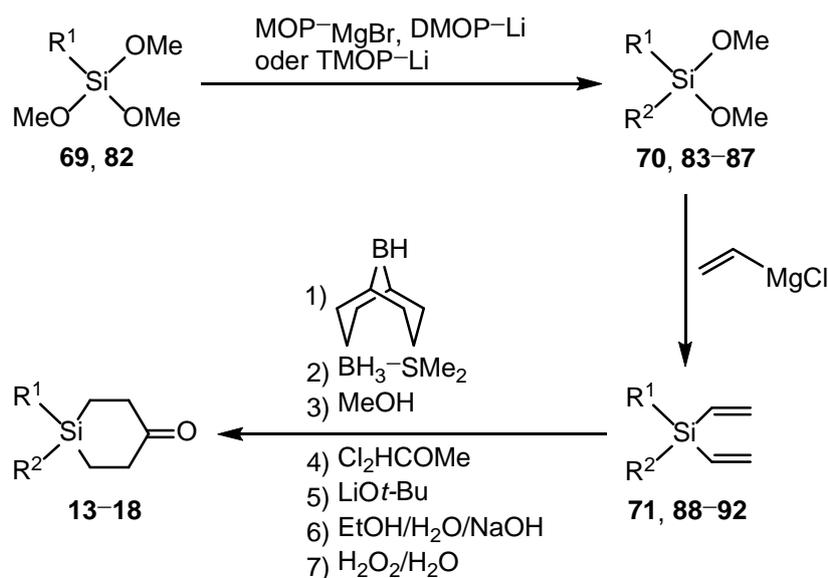


Abb. 4.1: Molekülstruktur von **78** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8712(12), Si–C7 1.8733(11), Si–C13 1.8685(12), Si–C17 1.8705(12), O–C15 1.2208(15), C13–C14 1.5473(17), C14–C15 1.508(2), C15–C16 1.516(2), C16–C17 1.5434(17), C1–Si–C7 110.72(5), C1–Si–C13 112.29(5), C1–Si–C17 111.06(5), C7–Si–C13 109.04(5), C7–Si–C17 110.20(5), C13–Si–C17 103.29(6), Si–C13–C14 111.20(8), Si–C17–C16 111.25(9), O–C15–C14 121.18(13), O–C15–C16 120.20(13), C13–C14–C15 113.96(11), C14–C15–C16 118.54(11), C15–C16–C17 113.99(11).

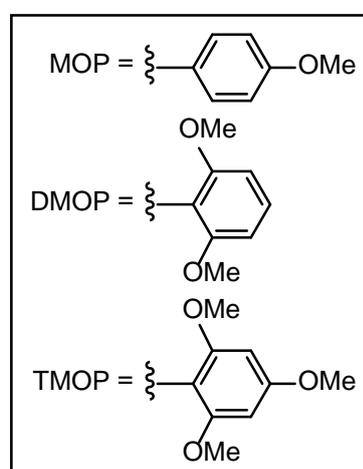
4.2 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs

4.2.1 Synthese der Zielverbindungen

In Anlehnung an die Synthese von **78** wurden die 4-Silacyclohexan-1-one **13–18** gemäß *Schema 4.2* ausgehend von Trimethoxymethylsilan (**69**) respektive Trimethoxyphenylsilan (**82**) jeweils in einer dreistufigen Synthese dargestellt. Die Umsetzung von **69** bzw. **82** mit jeweils einem Mol-Äquivalent (4-Methoxyphenyl)magnesiumbromid, (2,6-Dimethoxyphenyl)lithium respektive (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium ergab die entsprechenden Dimethoxydiorganylsilane **70** und **83–87** (die Synthese von **70** wurde bereits in Kapitel 3.3.2 beschrieben und hier analog durchgeführt; Ausbeuten: **83**, 71%; **84**, 77%; **85**, 70%; **86**, 68%; **87**, 67%).



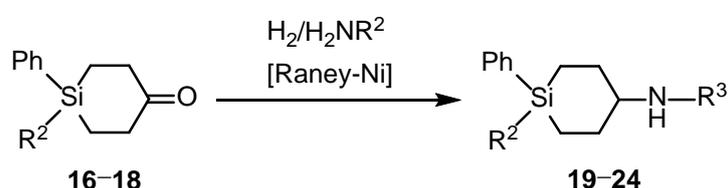
	R ¹	R ²
69	Me	
82	Ph	
13, 70, 71	Me	MOP
14, 83, 88	Me	DMOP
15, 84, 89	Me	TMOP
16, 85, 90	Ph	MOP
17, 86, 91	Ph	DMOP
18, 87, 92	Ph	TMOP



Schema 4.2

Durch weitere Umsetzung von **70** und **83–87** mit jeweils zwei Mol-Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran wurden die entsprechenden Divinylsilane **71** und **88–92** erhalten (die Synthese von **71** wurde bereits in Kapitel 3.3.2 beschrieben und hier analog durchgeführt; Ausbeuten: **88**, 72%; **89**, 75%; **90**, 90%; **91**, 76%; **92**, 70%). Die Verbindungen **89** und **92** wurden zusätzlich in einer Eintopf-Synthese ohne die Isolierung von **84** bzw. **87** hergestellt (Ausbeuten: **89**, 76%; **92**, 72%). Im letzten Syntheseschritt wurden die Verbindungen **71** und **88–92** in die entsprechenden 4-Silacyclohexan-1-one **13–18** überführt, wobei die bereits im Kapitel 4.1 beschriebene Methode nach H. C. Brown et al. und H. A. Soderquist et al. Anwendung fand^[73] (Ausbeuten: **13**, 74%; **14**, 73%; **15**, 82%; **16**, 79%; **17**, 80%; **18**, 81%).

Exemplarisch wurden die Verbindungen **16–18** weiter derivatisiert. Hierzu wurden **16–18** gemäß *Schema 4.3* mit Ammoniak respektive Isopropylamin in einer reduktiven Aminierung wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben im Autoklaven in Methanol, in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator, zu den jeweiligen (4-Silacyclohexan-1-yl)aminen **19–24** umgesetzt^[74] (Ausbeuten: **19**, 73%; **20**, 61%; **21**, 79%; **22**, 77%; **23**, 74%; **24**, 81%).



	R ²	R ³
16	MOP	
17	DMOP	
18	TMOP	
19	MOP	H
20	MOP	<i>i</i> -Pr
21	DMOP	H
22	DMOP	<i>i</i> -Pr
23	TMOP	H
24	TMOP	<i>i</i> -Pr

MOP =

DMOP =

TMOP =

Schema 4.3

Die Verbindungen **13–24** und **83–92** wurden als farblose Feststoffe (**13–18**), farblose Flüssigkeiten (**83–88**, **90** und **91**) bzw. farblose Öle (**19–24**, **87**, **89** und **92**) erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H: **13–18** und **83–92**; C, H, N: **19** und **23**), ESI-HRMS-Spektrometrie (**20–22** und **24**) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **13**, **15**, **17**, **18**, **87** und **92** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Erwähnenswert ist, dass im Gegensatz zu den vergleichbaren Verbindungen **15**, **17** und **18** der sterisch anspruchsvollere Substituent (hier die 4-Methoxyphenyl-Gruppe) nicht die äquatoriale, sondern die axiale Position in dem sesselförmigen 4-Silacyclohexan-1-on-Ring einnimmt. Die Molekülstruktur von **13** im Kristall ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

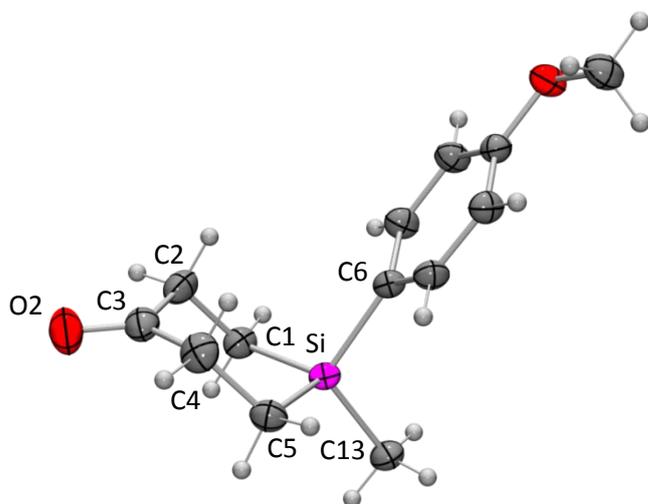


Abb. 4.2: Molekülstruktur von **13** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si–C1 1.8798(14), Si–C5 1.8792(14), Si–C6 1.8883(13), Si–C13 1.8684(13), C3–O2 1.2177(19), C1–C2 1.5501(19), C2–C3 1.518(2), C3–C4 1.519(2), C4–C5 1.554(2), C1–Si–C5 102.81(6), C1–Si–C6 108.51(6), C1–Si–C13 112.37(6), C5–Si–C6 109.84(6), C5–Si–C13 111.82(6), C6–Si–C13 111.15(6), Si–C1–C2 109.96(9), Si–C5–C4 111.71(9), O2–C3–C2 120.62(15), O2–C3–C4 120.70(15), C1–C2–C3 113.83(11), C2–C3–C4 118.65(12), C3–C4–C5 114.48(12).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **15** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und weist eine fehlgeordnete Molekülstruktur auf (zwei verschiedene Konformationen der 4-Silacyclohexan-1-on-Einheit), die an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden soll (die vollständigen Informationen sind dem Anhang A zu entnehmen). Die Molekülstruktur von **15** im Kristall ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

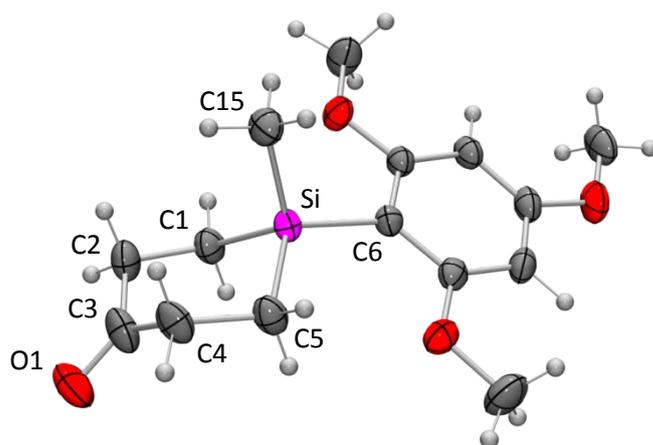


Abb. 4.3: Molekülstruktur von **15** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der fehlgeordnete Molekülteil mit der geringeren Besetzung nicht dargestellt (Besetzung der abgebildeten Struktur 83%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8916(14), Si–C5 1.8861(14), Si–C6 1.8876(12), Si–C15 1.8769(15), O1–C3 1.2062(18), C1–C2 1.523(2), C2–C3 1.544(2), C3–C4 1.510(2), C4–C5 1.5513(19), C1–Si–C5 100.86(6), C1–Si–C6 109.77(6), C1–Si–C15 111.58(7), C5–Si–C6 115.80(6), C5–Si–C15 108.22(7), C6–Si–C15 110.31(6), Si–C1–C2 113.03(11), Si–C5–C4 109.65(10), O1–C3–C2 121.01(16), O1–C3–C4 120.92(16), C1–C2–C3 112.25(13), C2–C3–C4 117.50(13), C3–C4–C5 113.85(12).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **17** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (*Molekül I* und *II*), von denen eines (*Molekül II*) eine fehlgeordnete Molekülstruktur aufweist. Hierbei handelt es sich um zwei unterschiedliche Konformationen des 4-Silacyclohexan-1-on-Gerüsts, wobei die dominierende Struktur in einer Twist-Konformation vorliegt (68% Besetzung) und die nicht-dominierende Struktur in einer Sessel-Konformation (32% Besetzung; die vollständigen Informationen sind dem Anhang A zu entnehmen). Im Gegensatz dazu weist der 4-Silacyclohexan-1-on-Ring von *Molekül I* ausschließlich eine Sessel-Konformation analog zu den vergleichbaren Verbindungen **13**, **15** und **18** auf. Die Molekülstrukturen von **17** im Kristall sind in Abbildung 4.4 gezeigt.

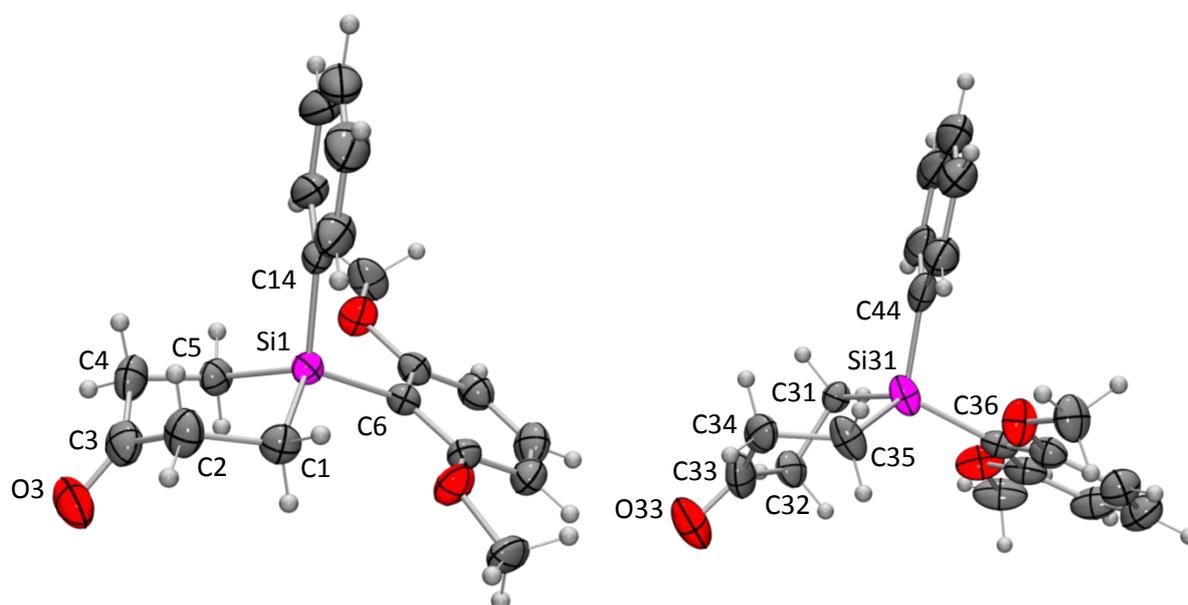


Abb. 4.4: Molekülstruktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **17** im Kristall (*Molekül I*, links; *Molekül II*, rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der fehlgeordnete Molekülteil von *Molekül II* mit der geringeren Besetzung nicht dargestellt (Besetzung der abgebildeten Struktur 68%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der *Moleküle I* und *II* im Kristall wieder. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül I*: Si1–C1 1.886(3), Si1–C5 1.883(3), Si1–C6 1.896(2), Si1–C14 1.895(3), O3–C3 1.221(4), C1–C2 1.550(4), C2–C3 1.518(5), C3–C4 1.514(5), C4–C5 1.545(4), C1–Si1–C5 102.74(13), C1–Si1–C6 112.66(12), C1–Si1–C14 110.83(14), C5–Si1–C6 109.86(12), C5–Si1–C14 109.79(12), C6–Si1–C14 110.68(10), Si1–C1–C2 111.7(2), Si1–C5–C4 112.8(2), O3–C3–C2 121.5(3), O3–C3–C4 122.1(4), C1–C2–C3 111.6(3), C2–C3–C4 116.4(3), C3–C4–C5 113.4(3). *Molekül II*: Si31–C31 1.900(4), Si31–C35 1.897(3), Si31–C36 1.901(3), Si31–C44 1.874(4), O33–C33 1.215(5), C31–C32 1.554(6), C32–C33 1.559(6), C33–C34 1.495(5), C34–C35 1.526(4), C31–Si31–C35 103.26(15), C31–Si31–C36 119.91(18), C31–Si31–C44 102.61(18), C35–Si31–C36 110.31(14), C35–Si31–C44 111.62(15), C36–Si31–C44 108.84(11), Si31–C31–C32 108.1(3), Si31–C35–C34 111.3(2), O33–C33–C32 116.1(4), O33–C33–C34 122.4(3), C31–C32–C33 112.1(4), C32–C33–C34 120.6(3), C33–C34–C35 112.6(3).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **18** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Molekülstruktur von **18** im Kristall ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

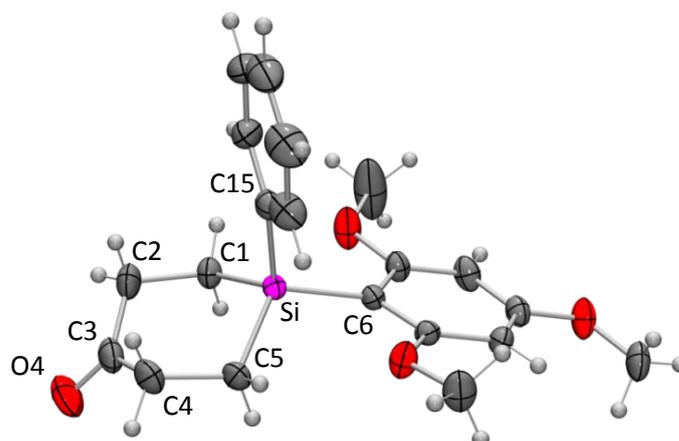


Abb. 4.5: Molekülstruktur von **18** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8834(16), Si–C5 1.888(2), Si–C6 1.8857(18), Si–C15 1.8916(18), O4–C3 1.217(3), C1–C2 1.544(3), C2–C3 1.512(3), C3–C4 1.515(3), C4–C5 1.541(3), C1–Si–C5 102.10(9), C1–Si–C6 113.56(8), C1–Si–C15 109.71(9), C5–Si–C6 111.99(8), C5–Si–C15 110.51(9), C6–Si–C15 108.84(8), Si–C1–C2 110.98(13), Si–C5–C4 113.32(14), O4–C3–C2 121.2(2), O4–C3–C4 121.5(2), C1–C2–C3 113.43(17), C2–C3–C4 117.21(18), C3–C4–C5 114.11(17).

Aus einer Lösung von 220 mg **87** in 2.5 ml Diethylether konnten durch langsames Abkühlen von 20 °C auf –20 °C und anschließende Lagerung bei –20 °C für 2 d für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **87** im Kristall ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

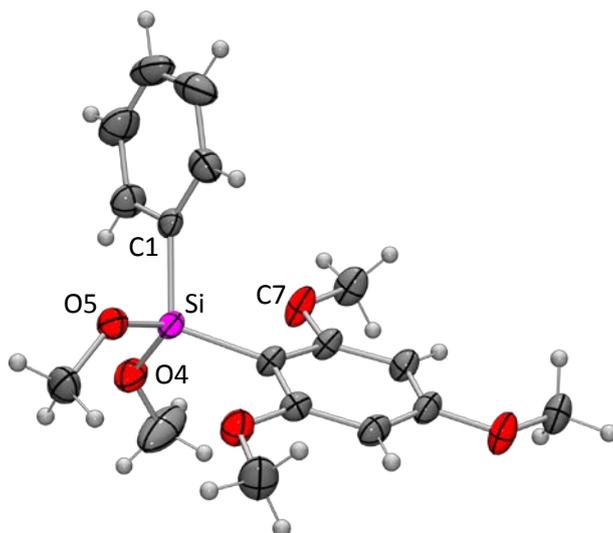


Abb. 4.6: Molekülstruktur von **87** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–O4 1.6310(12), Si–O5 1.6367(11), Si–C1 1.8650(14), Si–C7 1.8748(13), O4–Si–O5 107.85(6), O4–Si–C1 110.15(6), O4–Si–C7 110.79(6), O5–Si–C1 100.83(6), O5–Si–C7 114.30(6), C1–Si–C7 112.43(6).

Aus einer Lösung von 335 mg **92** in 3.5 ml Diethylether konnten durch langsames Abkühlen von 20 °C auf –20 °C und anschließende Lagerung bei –20 °C für 3 d für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **92** im Kristall ist in Abbildung 4.7 gezeigt.

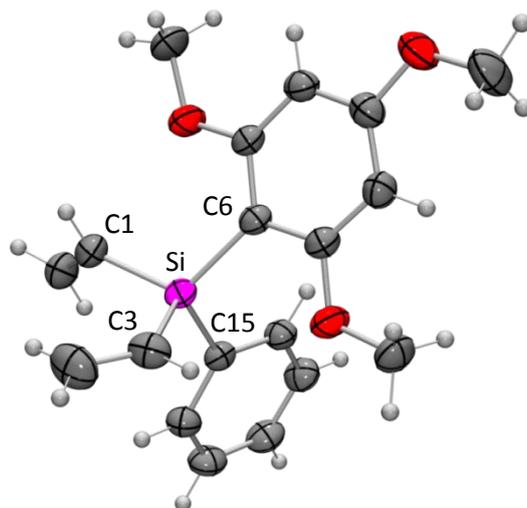
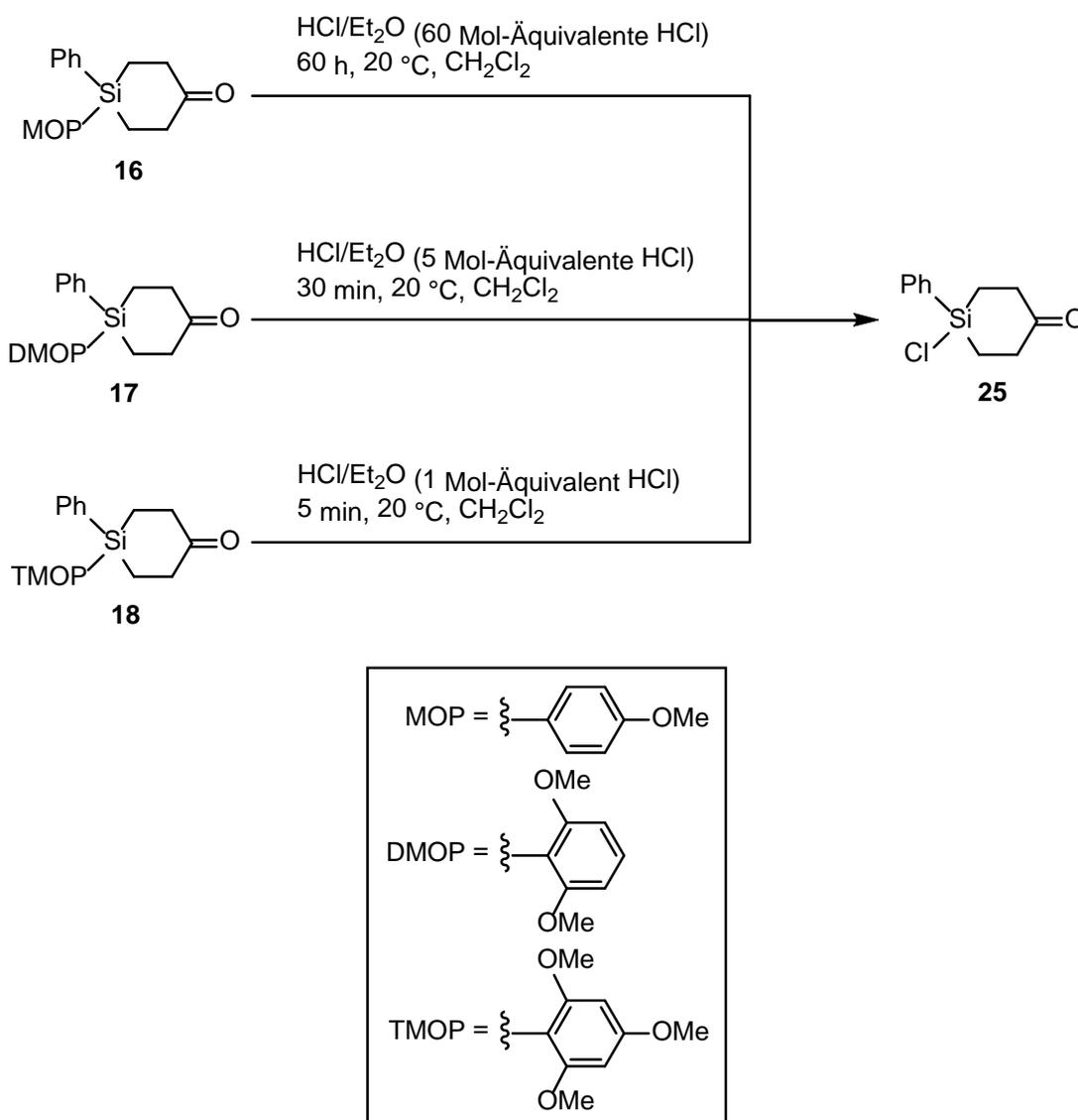


Abb. 4.7: Molekülstruktur von **92** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8738(14), Si–C3 1.8777(13), Si–C6 1.8862(12), Si–C15 1.8769(12), C1–Si–C3 105.71(7), C1–Si–C6 113.35(5), C1–Si–C15 107.61(6), C3–Si–C6 108.88(6), C3–Si–C15 111.11(5), C6–Si–C15 110.13(5).

4.2.2 Studien zur Abspaltung der MOP-, DMOP- und TMOP-Schutzgruppe mittels Chlorwasserstoff

In einer Machbarkeitsstudie wurde gemäß *Schema 4.4* jeweils die MOP-, DMOP- bzw. TMOP-Schutzgruppe der 4-Silacyclohexan-1-one **16–18** mittels einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether bei 20 °C abgespalten, wobei Dichlormethan als primäres Lösungsmittel Verwendung fand. Entsprechend der verschiedenen Reaktivitäten der Si–MOP-, Si–DMOP- und Si–TMOP-Einheiten^[14] wurden verschiedene Reaktionsparameter für die jeweilige Schutzgruppenabspaltung gewählt (siehe unten). In allen Fällen konnte eine quantitative und selektive Abspaltung der jeweiligen Schutzgruppe zu den entsprechenden Mischungen aus **25/H-MOP**, **25/H-DMOP** und **25/H-TMOP** beobachtet werden. Die Abspaltungsreaktionen wurden durch GC-MS-Experimente verfolgt und die Endprodukte per GC-MS- und NMR-Studien nachgewiesen. Ein Vergleich der Gaschromatogramme der GC-MS-Studien der Spaltungen von **16–18** zu **25** sind in Abbildung 4.8 gezeigt; die vollständigen Daten der GC-MS-Untersuchungen und NMR-spektroskopischen Messungen in Lösung sind im Anhang B zu finden.

Wie aus früheren Studien unseres Arbeitskreises zur Abspaltung der MOP-, DMOP- und TMOP-Schutzgruppen unter milden sauren Reaktionsbedingungen^[2d,7–14] zu erwarten war, war 4-Chlor-4-phenyl-4-silyclohexan-1-on (**25**) durch Umsetzung von **18** in Dichlormethan bei 20 °C mit einem Mol-Äquivalent Chlorwasserstoff in Diethylether am einfachsten zugänglich. Bereits nach 5 min war eine vollständige Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe zu beobachten (GC-MS-Kontrolle). Die Abspaltung der DMOP-Schutzgruppe verlief ähnlich effektiv und war bei der Umsetzung von **17** in Dichlormethan bei 20 °C mit fünf Mol-Äquivalenten Chlorwasserstoff in Diethylether bereits nach 30 min vollständig (GC-MS-Kontrolle). Lediglich die Abspaltung der MOP-Schutzgruppe stellte sich durch ihre größere Säurestabilität verglichen mit der DMOP- bzw. TMOP-Schutzgruppe als langwieriger heraus. Hierbei wurde **16** in Dichlormethan bei 20 °C mit sechzig Mol-Äquivalenten Chlorwasserstoff in Diethylether versetzt und das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 60 h gerührt, um eine vollständige Abspaltung der Schutzgruppe herbeizuführen (GC-MS-Kontrolle).



Schema 4.4

Auf die Anwendung weiterer Abspaltungsmethoden, die bereits in vorhergehenden Studien unseres Arbeitskreises durchgeführt wurden,^[14] beispielsweise mittels Trifluoressigsäure oder Trifluormethansulfonsäure, die zwar eine zeitliche Ersparnis bedeuten würden, wurde jedoch aufgrund der glatten Reaktion mit Chlorwasserstoff direkt zum gewünschten Chlorsilan **25** verzichtet und die längere Reaktionszeit in Kauf genommen.

Eine entscheidende Rolle bei der Spaltung der Si–MOP-, Si–DMOP- und Si–TMOP-Einheiten von **16–18** spielte die Wahl des verwendeten Lösungsmittels. War bei der oben beschriebenen Spaltung von **18** unter Verwendung von Diethylether als primäres Lösungsmittel, wie in früheren Studien unseres Arbeitskreises beschrieben,^[2d,7–14] anstatt von Dichlormethan noch keine signifikante Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu

beobachten, so verlängerte sich die Zeitspanne zur vollständigen Umsetzung von **17** zu **25**/H-DMOP unter gleichen Reaktionsbedingungen bei der Verwendung von Diethylether anstatt Dichlormethan von 30 min auf 3 Tage. Der gleiche Effekt trat in noch ausgeprägterer Form auch bei der Umsetzung von **16** zu **25**/H-MOP zu Tage. Hier waren anstatt einer vollständigen Umsetzung nach 60 h, wie oben beschrieben, unter gleichen Reaktionsbedingungen und unter Einsatz von Diethylether anstatt Dichlormethan gar nach einer Woche nur Spuren des gewünschten Chlorsilans **25** zu beobachten (GC-MS-Kontrolle).

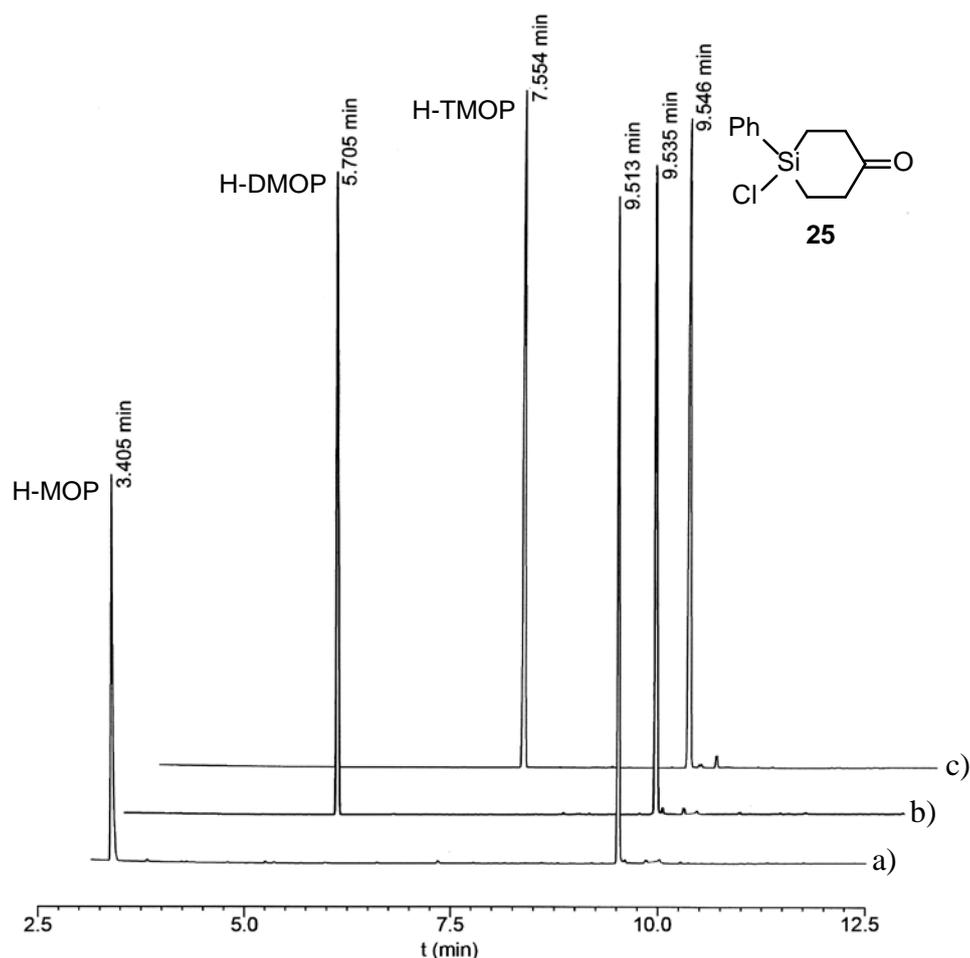
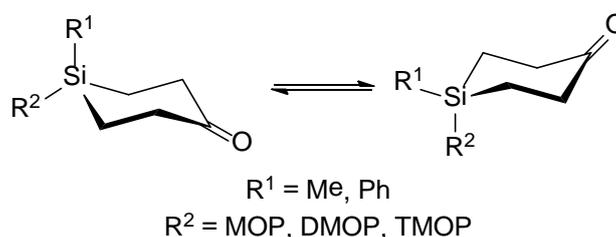


Abb. 4.8: Vergleich der Gaschromatogramme der GC-MS-Studien der Spaltungen von a) **16** zu einer Mischung aus **25** und H-MOP, b) **17** zu einer Mischung aus **25** und H-DMOP und c) **18** zu einer Mischung aus **25** und H-TMOP.

Verbindung **25** wurde als farbloses Öl erhalten und mittels GC-MS-Analytik und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert.

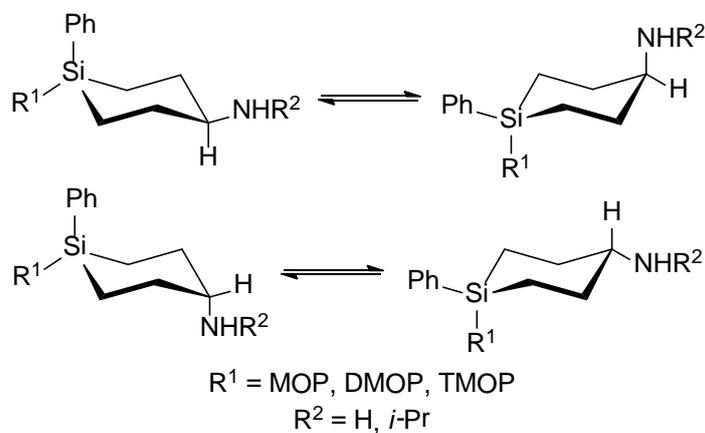
4.2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Konformation von 13–24 in Lösung

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren der 4-Silacyclohexan-1-one **13–18** zeigten jeweils nur einen einzigen Signalsatz. Generell ist davon auszugehen, dass die Verbindungen **13–18** in Lösung in einem Gleichgewicht zweier Konformere vorliegen, die in *Schema 4.5* dargestellt sind. Das Vorliegen jeweils nur eines einzigen Signalsatzes weist auf eine schnelle Sessel-zu-Sessel-Inversion hin, so dass beide Konformere trotz sterisch unterschiedlicher Substituenten auf der NMR-Zeitskala nicht unterschieden werden können.



Schema 4.5

Ein gänzlich anderes Bild zeigten die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der (4-Silacyclohexan-1-yl)amine **19–24**. Im Falle von **19** und **20** waren jeweils doppelte Signalsätze im ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum sichtbar, mit Intensitätsverteilungen von 1:1.1 (**19**) respektive 1:1.6 (**20**). Diese beiden Signalsätze können den beiden Diastereomeren in *Schema 4.6* zugeordnet werden. Durch den relativ ähnlichen sterischen Anspruch der Phenyl- und 4-Methoxyphenyl-Gruppe der Verbindungen **19** und **20** ist eine Differenzierung der beiden Sessel-Konformere der jeweiligen Diastereomere von **19** und **20** unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht möglich.



Schema 4.6

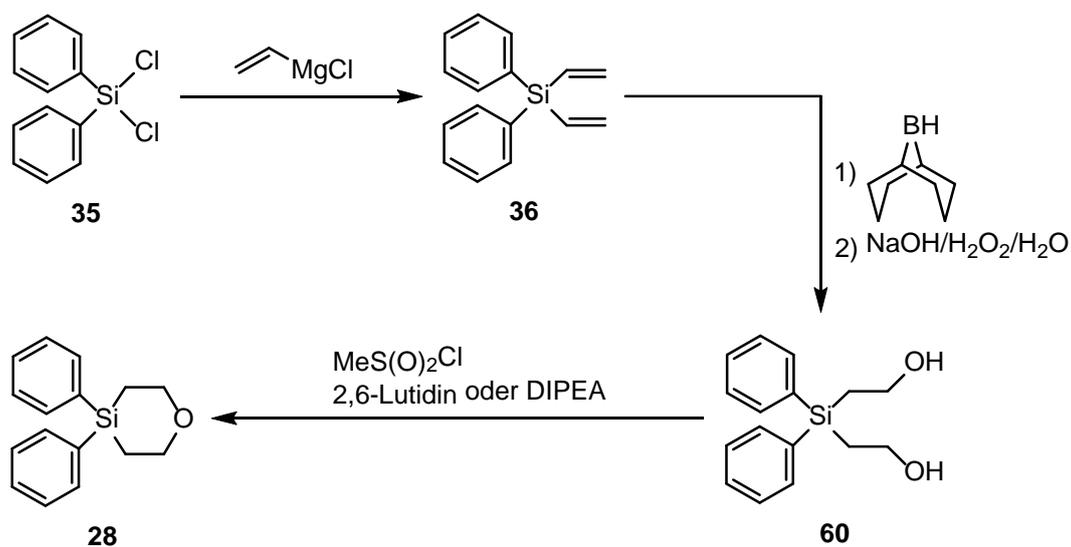
Im Falle von **21–24** war unter den gleichen experimentellen Bedingungen jeweils ein vierfacher Signalsatz im ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum sichtbar. Dies weist auf die Existenz jeweils zweier Diastereomere hin, die ihrerseits wiederum zwei auf der NMR-Zeitskala stabile Konformere aufweisen (*Schema 4.6*). Die Intensitätsverteilungen (**21**, 1:2.1:7.5:9.4; **22**, 1:1.1:2.2:3.5; **23**, 1:1.3:23:28; **24**, 1:1.7:3.2:5.1) spiegeln das Zusammenspiel des jeweils unterschiedlichen sterischen Anspruchs der unsubstituierten und substituierten Phenyl-Gruppen sowie der unsubstituierten und substituierten Amino-Gruppen wieder.

5 Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silatetrahydropyran-Typs

5.1 Modelluntersuchungen

Ziel der Synthese der Modellverbindung 4,4-Diphenyl-4-silatetrahydropyran (**28**) war es, herauszufinden, ob der Aufbau eines 4-Silatetrahydropyran-Gerüsts prinzipiell möglich ist. Erst bei erfolgreicher Synthese von **28** sollten im Anschluss Wirkstoff-Bausteine dieses Typs synthetisiert werden, die einen 4-Methoxyphenyl- (MOP-), 2,6-Dimethoxyphenyl- (DMOP-) respektive 2,4,6-Trimethoxyphenyl- (TMOP-) Substituenten am Silicium-Atom besitzen. Wie bei der Synthese der Modellverbindung **8** war hier das Ziel die Synthese eines am Silicium-Zentrum weitgehend inerten Silanes, wobei die Wahl der Substituenten am Silicium-Atom wie bei **8** auf zwei Phenyl-Gruppen fiel, um den Einfluss der Substituenten auf den Aufbau des 4-Silatetrahydropyran-Gerüsts möglichst gering zu halten. Die Reaktionsführung erfolgte in Anlehnung an Lit. [75], wobei diese jedoch nur als grober Leitfaden dienen konnte. Hierbei wurden die entsprechenden 1,5-Pentandiole in die jeweiligen Monobenzolsulfonate überführt und diese anschließend in Pyridin bzw. 2,6-Dimethylpyridin erhitzt, um den Ringschluss zu den jeweiligen Tetrahydropyranen herbeizuführen. Diese Reaktionsführung war jedoch auf die Synthese von 4-Silatetrahydropyranen nur bedingt übertragbar. Zum einen hatte sich bereits in früheren Arbeiten unseres Arbeitskreises^[10,19,64] sowie im Zuge dieser Arbeit (vgl. hierzu Kapitel 3.3) gezeigt, dass sich Silane mit guten Abgangsgruppen in β -Stellung zum Silicium-Atom durch eine hohe Instabilität auszeichnen und sich meist schon bei einer Temperatur von 20 °C innerhalb von 24 h zersetzen. Zum anderen stellte sich bereits bei den in Kapitel 3.3 beschriebenen Synthesen heraus, dass eine selektive Umsetzung von Bis(2-hydroxyethyl)silanen mit einem Mol-Äquivalent Methansulfonylchlorid respektive *p*-Toluolsulfonsäurechlorid daran scheiterte, dass jeweils nur das doppelt substituierte Produkt sowie nicht umgesetztes Edukt erhalten werden konnten. Das gewünschte monosubstituierte Silan konnte nicht erhalten werden. Aus diesem Grund wurde eine andere Synthesestrategie erdacht, bei der in einer Eintopf-Reaktion Methansulfonylchlorid zum einen sehr langsam zu dem entsprechenden Bis(2-hydroxyethyl)silan getropft werden sollte, um *in situ* Monosubstitutionen zu favorisieren, und zum anderen sollte diese Reaktion bei 120 °C stattfinden, um so eine schnelle Ringschlussreaktion zum entsprechenden 4-Silatetrahydropyran herbeizuführen, bevor die Zersetzung der monomesylierten Zwischenstufe eintreten konnte.

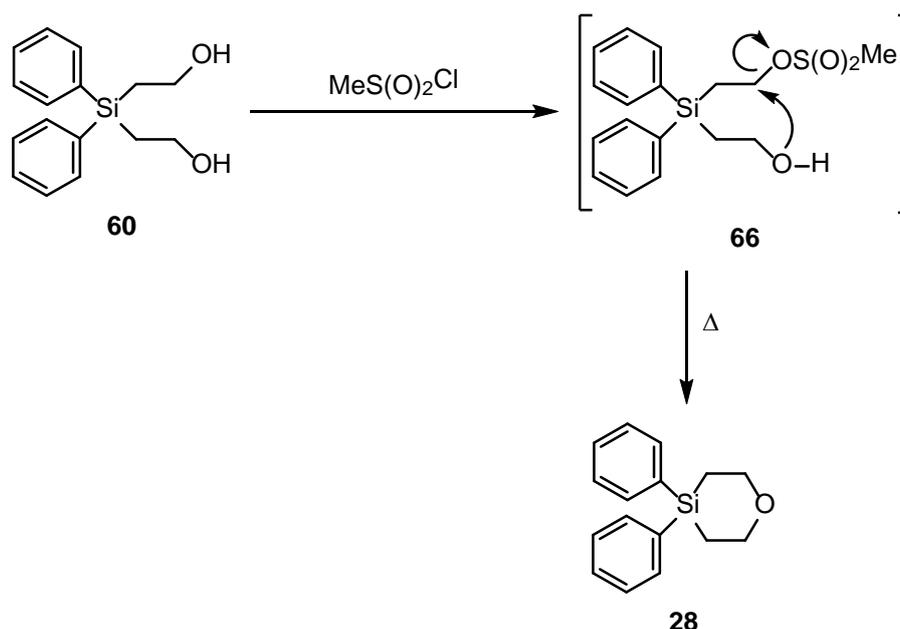
Die Synthese von **28** erfolgte schließlich in einer dreistufigen Synthese ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**35**) gemäß *Schema 5.1* in einer Gesamtausbeute von 12% (bei Verwendung von *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) als Lösungsmittel) bzw. 30% (bei Verwendung von 2,6-Dimethylpyridin (2,6-Lutidin) als Lösungsmittel).



Schema 5.1

Die beiden ersten Reaktionsschritte, die Umsetzung von **35** mit zwei Mol-Äquivalenten Vinylmagnesiumchlorid zu **36** und die anschließende Hydroborierung mittels 9-BBN zu **60**, wurden bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben und wurden hier analog durchgeführt. In einer anschließenden Eintopf-Reaktion wurde **60** in DIPEA bzw. 2,6-Lutidin als Lösungsmittel und gleichzeitig Hilfsbase vorgelegt, und es wurde bei 120 °C sehr langsam Methansulfonylchlorid zugetropft. Die intermediär entstehende Verbindung **66** konnte so direkt unter intramolekularem Angriff des Sauerstoff-Atoms der verbleibenden Hydroxy-Gruppe am β -Kohlenstoff-Atom der (2-(Methylsulfonyloxy)ethyl)-Gruppe zu dem gewünschten 4,4-Diphenyl-4-silatetrahydropyran (**28**) umgesetzt und in 18%iger Ausbeute (bei Verwendung von DIPEA als Lösungsmittel) bzw. 46%iger Ausbeute (bei Verwendung von 2,6-Lutidin als Lösungsmittel) erhalten werden (*Schema 5.2*).

SYNTHESE SILICIUMHALTIGER SYNTHES-BAUSTEINE DES
4-SILATETRAHYDROPYRAN-TYPS



Schema 5.2

Die Schwierigkeit dieser Synthese bestand darin, einerseits eine ausreichend hohe Temperatur zu wählen, um den intramolekularen Ringschluss durchzuführen, diese jedoch niedrig genug zu halten, um den thermischen Zerfall des intermediär entstehenden und sehr labilen (2-(Methylsulfonyloxy)ethyl)silans **66** mit einer guten Abgangsgruppe in β -Stellung zum Silicium^[10,19,64] zu verhindern. Erste Versuche zeigten, dass bei einer Reaktionstemperatur von unter 70 °C keine Ringschlussreaktion beobachtet werden konnte und sich das monomesylierte Zwischenprodukt **66** vollständig zersetzte. Ebenso stellte sich eine Reaktionstemperatur von über 130 °C als kontraproduktiv heraus. Auch hier war lediglich eine vollständige Zersetzung von **66** zu beobachten.

Ebenso war die Wahl des verwendeten Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Generell könnte hier jedes tertiäre Amin als Base eingesetzt werden, um den entstehenden Chlorwasserstoff als Ammoniumchlorid abzufangen. Die Wahl des Lösungsmittels spielte in diesem Fall jedoch noch eine andere essentielle Rolle. Bei der Umsetzung eines primären Alkohols mit einem Sulfonylchlorid in Anwesenheit eines tertiärenamins als Hilfsbase wird bei tiefen Temperaturen generell in hoher Reinheit der entsprechende Sulfonester gebildet (vgl. hierzu Kapitel 3.1). Bei höheren Temperaturen steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit an Konkurrenzreaktionen, wie z. B. die Bildung quartärer Ammonium-Salze des Sulfonesters durch das tertiäre Amin.^[75] Um dieser Konkurrenzreaktion entgegenzuwirken, empfahl es

sich, ein sterisch anspruchsvolles tertiäres Amin als Hilfsbase einzusetzen. Diese Tatsache spiegelte sich in den Syntheseergebnissen wieder. So konnte bei der Verwendung von 2,6-Lutidin, das durch die beiden Methyl-Gruppen in 2- und 6-Position einen hohen sterischen Anspruch besitzt, im Vergleich zu *N,N*-Diisopropylethylamin die Ausbeute des letzten Syntheseschrittes um mehr als den Faktor 2.5 von 18% auf 46% gesteigert werden. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit der Minimierung der Konkurrenzreaktionen zuzuordnen. Eine weitere Möglichkeit, die Ausbeute bei der Synthese von Tetrahydropyranen weiter zu erhöhen, würde die in der Literatur bekannte Verwendung von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) darstellen.^[76] Auf die Verwendung von HMPA wurde jedoch aufgrund seiner starken carcinogenen, antispermatischen und mutagenen Wirkung^[77-80] verzichtet, auch wenn dessen Verwendung höhere Ausbeuten versprochen hätte,^[76] und findet an dieser Stelle lediglich der Vollständigkeit halber Erwähnung.

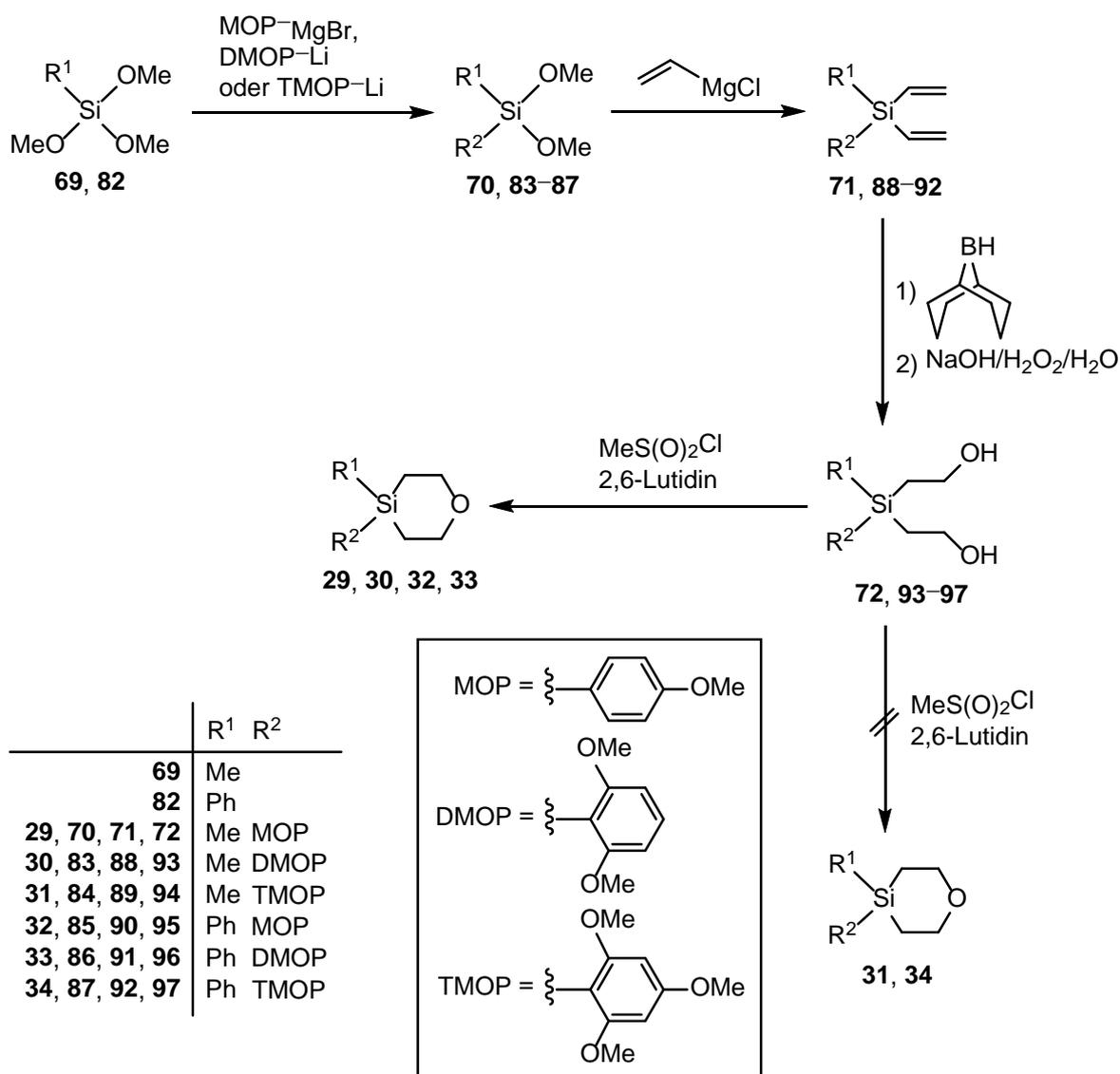
Verbindung **28** wurde als farbloser Feststoff erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) charakterisiert.

5.2 Synthese der Zielverbindungen

Die MOP-, DMOP- und TMOP-substituierten 4-Silatetrahydropyrane **29–34** sollten analog der Synthese von **28** ausgehend von Trimethoxymethylsilan (**69**) bzw. Trimethoxyphenylsilan (**82**) jeweils in einer vierstufigen Synthese gemäß *Schema 5.3* hergestellt werden. Es konnten jedoch lediglich die Verbindungen **29**, **30**, **32** und **33** in Gesamtausbeuten von 6% (**29**), 6% (**30**), 7% (**32**) und 10% (**33**) erhalten werden. Die Synthese der TMOP-substituierten Verbindungen **31** und **34** gelang dagegen nicht.

Die Synthesen der Vorstufen **70**, **71** und **83–92** wurden bereits ausführlich in Kapitel 4.2 beschrieben und wurden hier analog durchgeführt. Zur weiteren Umsetzung wurden die Divinylsilane **71** und **88–92** jeweils über eine Hydroborierungs-Reaktion mittels 9-BBN in die entsprechenden Bis(2-hydroxyethyl)silane **72** und **93–97** überführt (die Synthese von **72** wurde bereits in Kapitel 3.3.2 beschrieben und wurde hier analog durchgeführt; Ausbeuten: **93**, 84%; **94**, 79%; **95**, 76%; **96**, 82%; **97**, 84%). Anschließend wurden **72** und **93–97** wie in Kapitel 5.1 beschrieben jeweils mit einem Mol-Äquivalent Methansulfonylchlorid in 2,6-Lutidin bei einer Temperatur von 120 °C umgesetzt. Im Falle von **72**, **93**, **95** und **96** konnten die gewünschten Produkte **29**, **30**, **32** und **33** isoliert werden (Ausbeuten **29**, 15%; **30**, 14%; **32**, 14%; **33**, 23%). Lediglich im Falle der TMOP-substituierten Silane **94** und **97**

konnte keinerlei Umsetzung zu **31** und **34** beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass die hohe Instabilität der intermediär gebildeten (2-(Methylsulfonyloxy)ethyl)silane zu deren Zersetzung führte, bevor die Ringschlussreaktion zu den jeweiligen 4-Silatetrahydropyranen stattfinden konnte. Auch weitere Variationen der Versuchsparemeter, wie die Absenkung der Reaktionstemperatur oder die veränderte Zugabegeschwindigkeit des Methansulfonylchlorids, änderte nichts an diesem Ergebnis.



Schema 5.3

Die Verbindungen **29**, **30**, **32**, **33** und **93–97** wurden als farblose Feststoffe (**32**, **33** und **93–97**) bzw. farblose Öle (**29** und **30**) erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie in Lösung (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **93** und **95–97** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **93** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **93** im Kristall ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

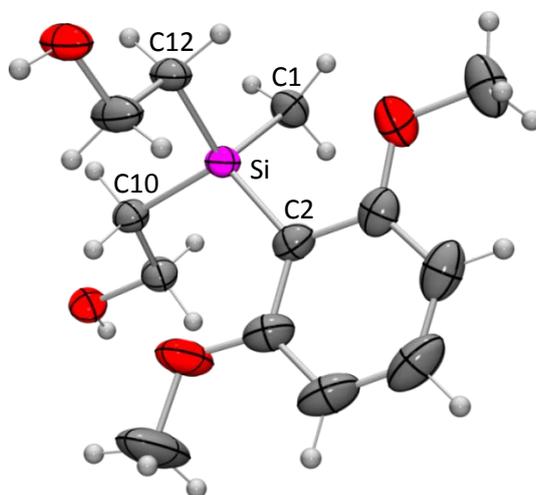


Abb. 5.1: Molekülstruktur von **93** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si–C1 1.8748(15), Si–C2 1.9054(15), Si–C10 1.8868(15), Si–C12 1.8896(14), C1–Si–C2 111.39(7), C1–Si–C10 105.88(7), C1–Si–C12 110.53(7), C2–Si–C10 113.63(7), C2–Si–C12 107.74(7), C10–Si–C12 107.61(7).

Analog zu dem Bis(2-hydroxyethyl)silan **72** agieren alle OH-Gruppen von **93** gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem zweidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus starken O–H···O-Brücken führt (Abbildung 5.2).^[65] Dabei ist jedes Molekül über vier Wasserstoff-Brücken mit drei Nachbarmolekülen verknüpft. Die Wasserstoff-Brücken bilden regelmäßige unendliche Helices mit vierzähligen Schraubenachsen, die abwechselnd links- und rechtsgängig sind, wodurch sich unendliche Schichten entlang der Vektorebene [1 0 0] ausbilden. Die sterisch anspruchsvollen 2,6-Dimethoxyphenyl-Substituenten ragen zu beiden Seiten steil aus diesen Schichten heraus, wohingegen die Methyl-Gruppen nahezu parallel zu diesen Schichten angeordnet sind.

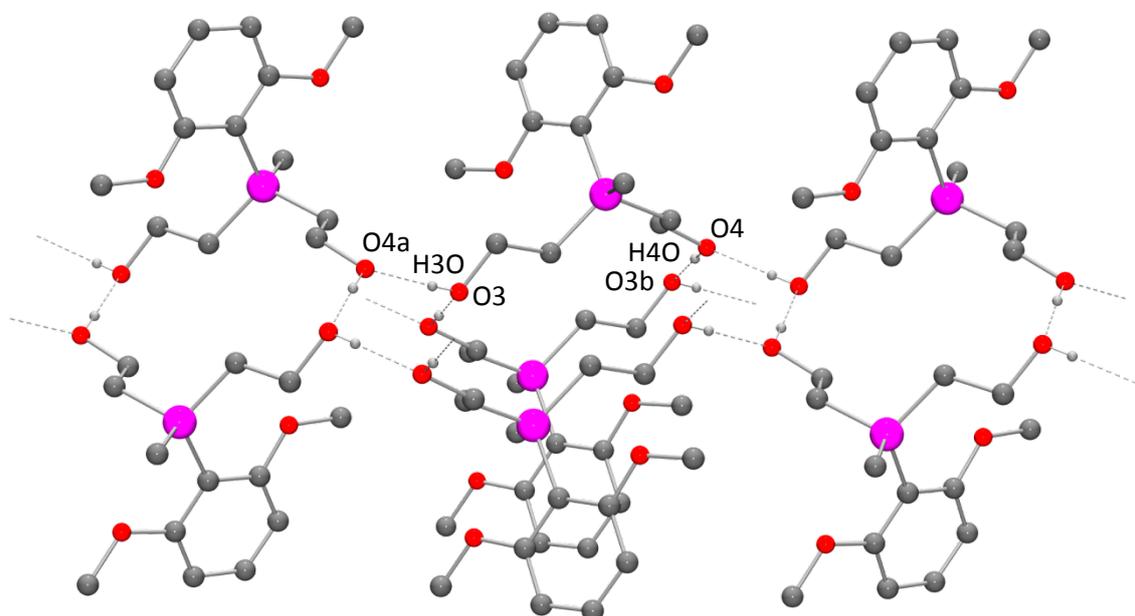


Abb. 5.2: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **93**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:^[65] O3–H3O 0.81(2), H3O···O4a 1.93(2), O3···O4a 2.7410(16), O3–H3O···O4a 177(2), O4–H4O 0.87(2), H4O···O3b 1.90(3), O4···O3b 2.7636(18), O4–H4O···O3b 178(2).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **95** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (*Molekül I* und *II*), die jedoch sehr ähnliche Molekülstrukturen aufweisen. Die Molekülstrukturen von **95** im Kristall sind in Abbildung 5.3 gezeigt.

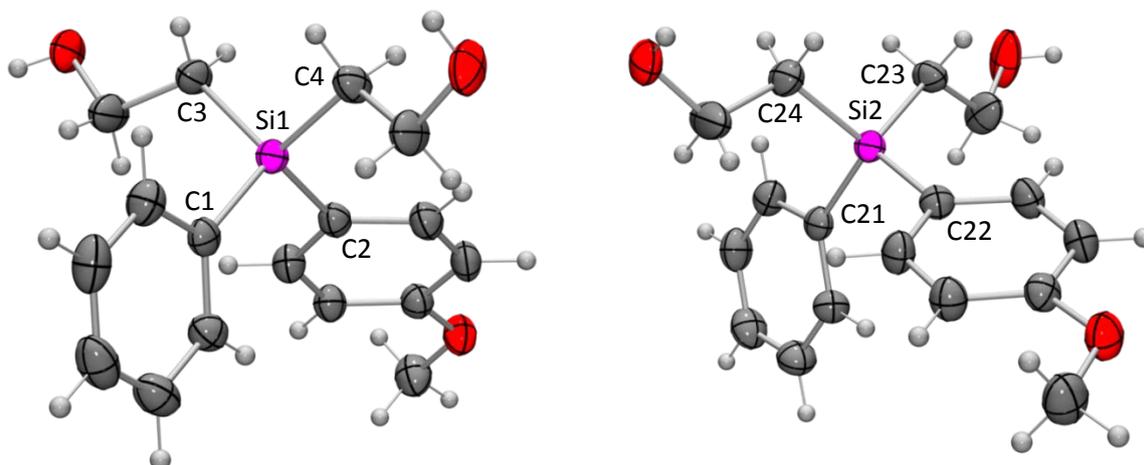


Abb. 5.3: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **95** im Kristall (*Molekül I*, links; *Molekül II*, rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der *Moleküle I* und *II* im Kristall wieder. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül I*: Si1–C1 1.889(3), Si1–C2 1.887(3), Si1–C3 1.890(3), Si1–C4 1.888(3), C1–Si1–C2 110.12(14), C1–Si1–C3 109.58(15), C1–Si1–C4 109.48(15), C2–Si1–C3 109.90(16), C2–Si1–C4 111.47(15), C3–Si1–C4 106.21(15). *Molekül II*: Si2–C21 1.890(3), Si2–C22 1.885(3), Si2–C23 1.889(3), Si2–C24 1.894(4), C21–Si2–C22 109.28(14), C21–Si2–C23 108.91(15), C21–Si2–C24 109.30(16), C22–Si2–C23 113.33(16), C22–Si2–C24 110.43(16), C23–Si2–C24 105.49(16).

Analog zu den Bis(2-hydroxyethyl)silanen **72** und **93** agieren alle OH-Gruppen von **95** gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem zweidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus starken O–H···O-Brücken führt (Abbildung 5.4).^[65] Dabei ist jedes Molekül über vier Wasserstoff-Brücken mit vier Nachbarmolekülen verknüpft, woraus die Bildung unendlicher Schichten entlang der Vektorebene [0 0 1] resultiert. Die unpolaren Phenyl- und 4-Methoxyphenyl-Gruppen ragen gestaffelt V-förmig zu beiden Seiten dieser Schichten heraus.

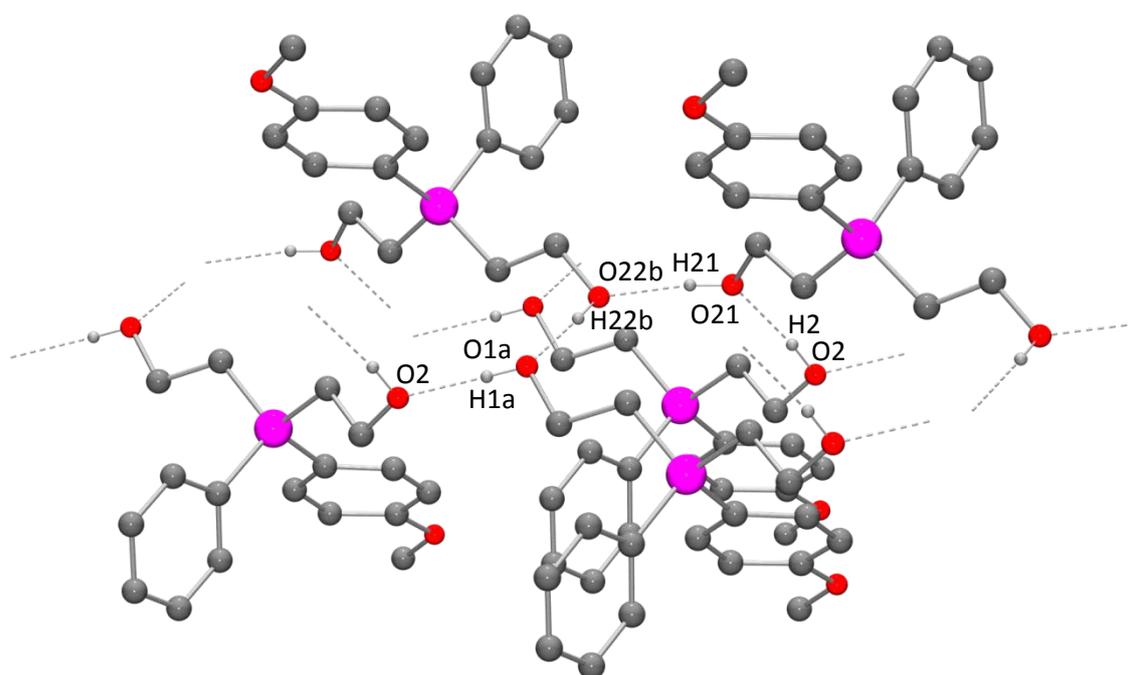


Abb. 5.4: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **95**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:^[65] O1a–H1a 0.84, H1a···O2 1.82, O1a···O2 2.662(4), O1a–H1a···O2 176, O2d–H2d 0.84, H2d···O21c 1.87, O2d···O21c 2.703(5), O2d–H2d···O21c 173, O21c–H21c 0.84, H21c···O22b 1.85, O21c···O22b 2.676(4), O21c–H21c···O22b 166, O22b–H22b 0.84, H22b···O1a 1.88, O22b···O1a 2.721(4), O22b–H22b···O1a 177.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **96** wurden direkt aus Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (*Molekül I* und *II*), die jedoch sehr ähnliche Molekülstrukturen besitzen. Die Molekülstrukturen von **96** im Kristall sind in Abbildung 5.5 gezeigt.

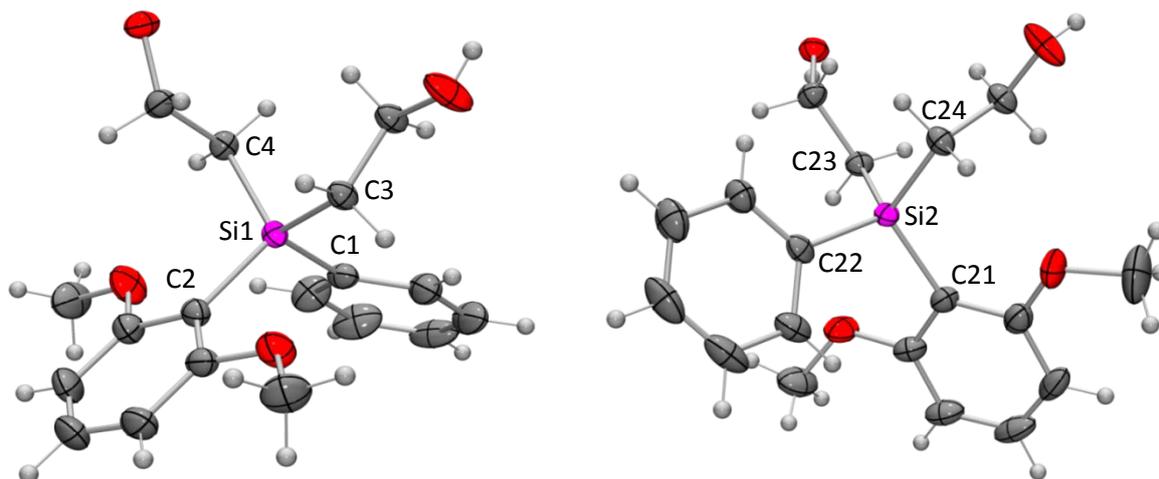


Abb. 5.5: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **96** im Kristall (*Molekül I*, links; *Molekül II*, rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der *Moleküle I* und *II* im Kristall wieder. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: *Molekül I*: Si1–C1 1.8910(16), Si1–C2 1.9001(16), Si1–C3 1.8969(15), Si1–C4 1.8962(16), C1–Si1–C2 109.40(7), C1–Si1–C3 109.38(8), C1–Si1–C4 107.95(7), C2–Si1–C3 111.63(7), C2–Si1–C4 112.70(8), C3–Si1–C4 105.64(7). *Molekül II*: Si2–C21 1.8951(16), Si2–C22 1.8861(16), Si2–C23 1.8946(16), Si2–C24 1.8958(15), C21–Si2–C22 107.91(7), C21–Si2–C23 109.25(7), C21–Si2–C24 114.35(8), C22–Si2–C23 113.62(8), C22–Si2–C24 106.24(7), C23–Si2–C24 105.59(7).

Analog zu den Bis(2-hydroxyethyl)silanen **72**, **93** und **95** agieren alle OH-Gruppen von **96** gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem eindimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus starken O–H···O-Brücken führt (Abbildung 5.6).^[65] Dabei ist jedes Molekül über vier Wasserstoff-Brücken mit drei Nachbarmolekülen verknüpft, woraus die Bildung unendlicher Ketten entlang des Basisvektors [1 1 0] resultiert. Die Phenyl- und 2,6-Dimethoxyphenyl-Gruppen ragen jeweils zueinander alternierend zu beiden Seiten V-förmig aus diesen polaren Ketten heraus.

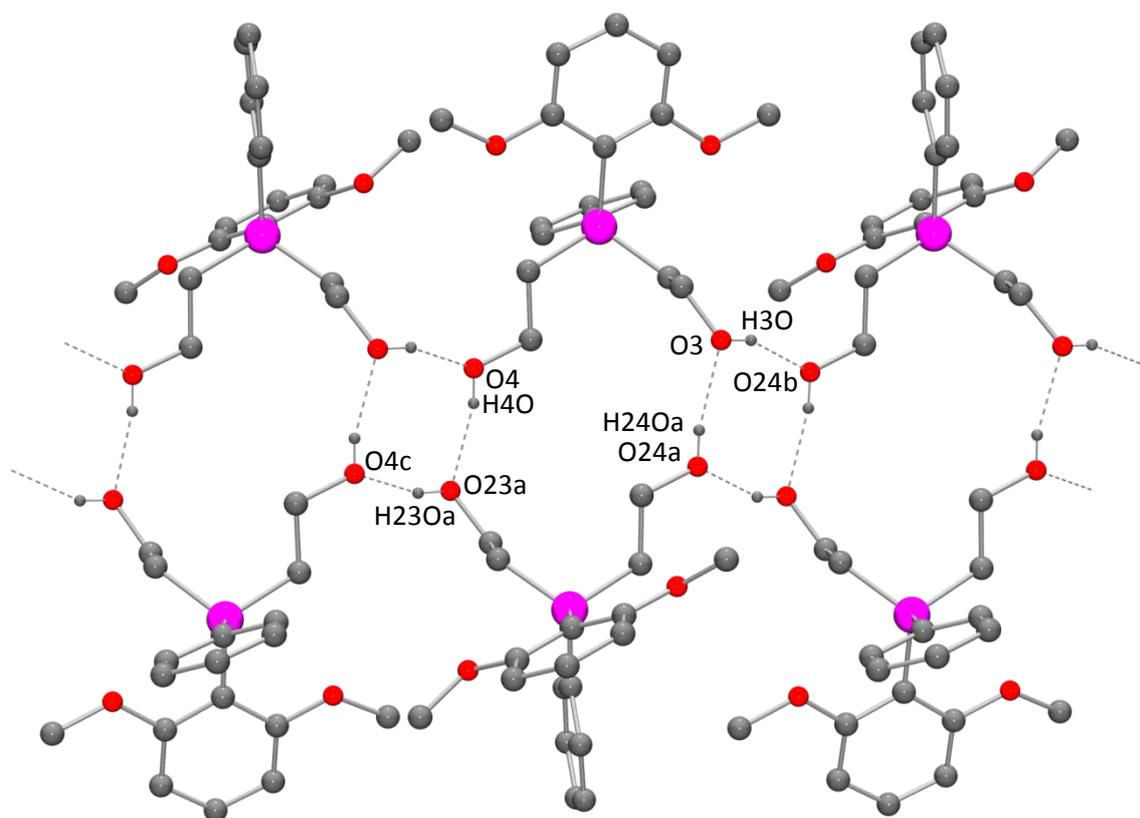


Abb. 5.6: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **96**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:^[65] O3–H3O 0.86(2), H3O···O24b 1.92(2), O3···O24b 2.7386(19), O3–H3O···O24b 159(2), O4–H4O 0.76(3), H4O···O23a 1.99(3), O4···O23a 2.7393(18), O4–H4O···O23a 166(3), O23a–H23Oa 0.86(2), H23Oa···O4c 1.89(2), O23a···O4c 2.7208(19), O23a–H23Oa···O4c 163(2), O24a–H24Oa 0.80(3), H24Oa···O3 2.02(3), O24a···O3 2.8085(19), O24a–H24Oa···O3 169(3).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **97** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **97** im Kristall ist in Abbildung 5.7 gezeigt.

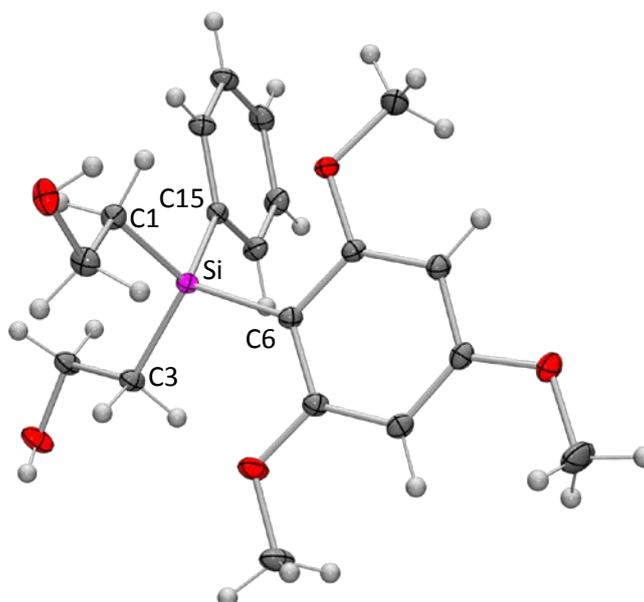


Abb. 5.7: Molekülstruktur von **97** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8809(9), Si–C3 1.8880(8), Si–C6 1.8910(8), Si–C15 1.8825(8), C1–Si–C3 113.19(4), C1–Si–C6 108.57(4), C1–Si–C15 107.75(4), C3–Si–C6 109.99(4), C3–Si–C15 107.11(4), C6–Si–C15 110.19(4).

Analog zu den Bis(2-hydroxyethyl)silanen **72**, **93**, **95** und **96** agieren alle OH-Gruppen von **97** gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem zweidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus starken O–H···O-Brücken führt (Abbildung 5.8).^[65] Dabei ist jedes Molekül über vier Wasserstoff-Brücken mit vier Nachbarmolekülen verknüpft, woraus die Bildung unendlicher Schichten entlang der Vektorebene [1 0 0] resultiert. Die unpolaren Phenyl-Gruppen ragen nahezu senkrecht aus diesen Schichten heraus, wohingegen die polareren 2,4,6-Trimethoxyphenyl-Gruppen sich nahezu parallel zu diesen Schichten anordnen.

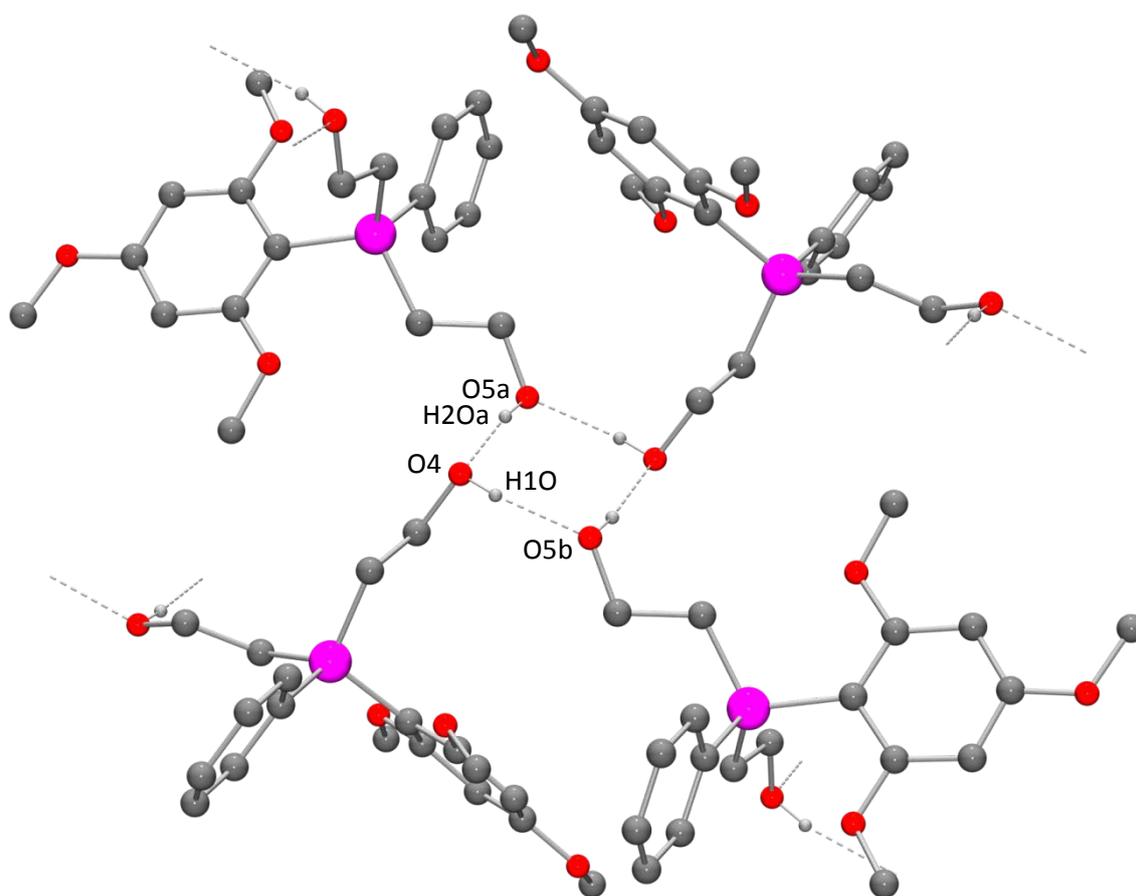
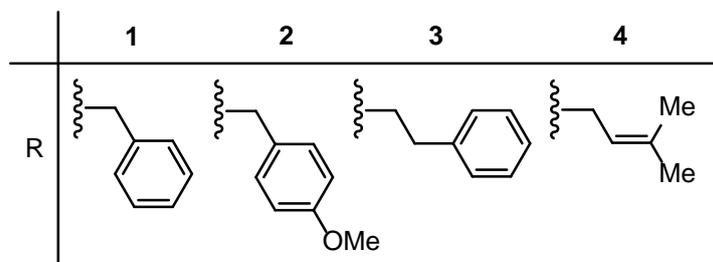
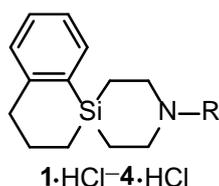


Abb. 5.8: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **97**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brückenbindungen beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:^[65] O4–H1O 0.847(16), H1O···O5b 1.925(16), O4···O5b 2.7500(11), O4–H1O···O5b 164.4(16), O5a–H2Oa 0.806(17), H2Oa···O4 1.935(17), O5a···O4 2.7365(11), O5a–H2Oa···O4 172.5(16).

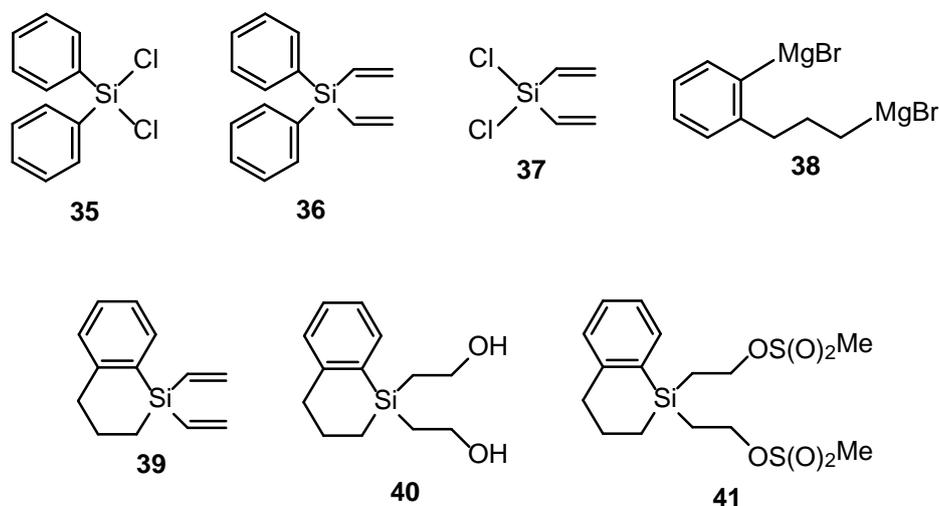
6 Zusammenfassung

Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silapiperidin-Typs

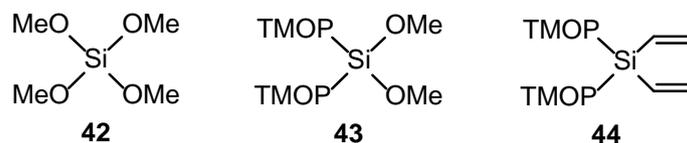
Im Rahmen der systematischen Untersuchungen unseres Arbeitskreises zur C/Si-Bioisosterie wurde für die bereits bekannten σ -Rezeptor-Antagonisten **1–4** eine neue verbesserte Syntheseroute entwickelt, wobei die Endprodukte jeweils in einer sechstufigen Synthese dargestellt und als die entsprechenden Hydrochloride **1·HCl–4·HCl** isoliert wurden.



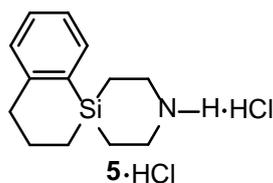
Der neue Syntheseweg führte ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**35**) über die Zwischenstufen **36** und **37**. Durch Kupplung von **37** mit 1-Brommagnesium-2-(3-brommagnesiopropyl)benzol (**38**) konnte die cyclische Verbindung **39** hergestellt werden. Im weiteren Verlauf der Synthese wurden zudem die Zwischenstufen **40** und **41** dargestellt.



Ein alternativer Syntheseweg zur Herstellung des Dichlorsilans **37** ausgehend von Tetramethoxysilan (**42**) über die zweifach 2,4,6-Trimethoxyphenyl- (TMOP-) substituierten Silane **43** und **44** und anschließende Abspaltung der TMOP-Schutzgruppen mittels etherischer HCl-Lösung führte ebenfalls zur gewünschten Zielverbindung **37**, die aber nur als Rohprodukt isoliert werden konnte.

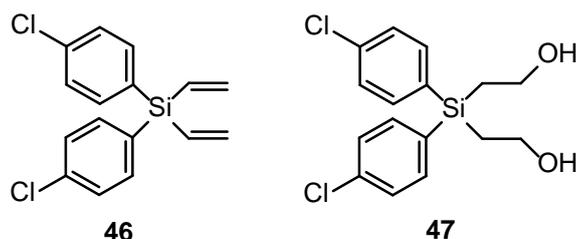
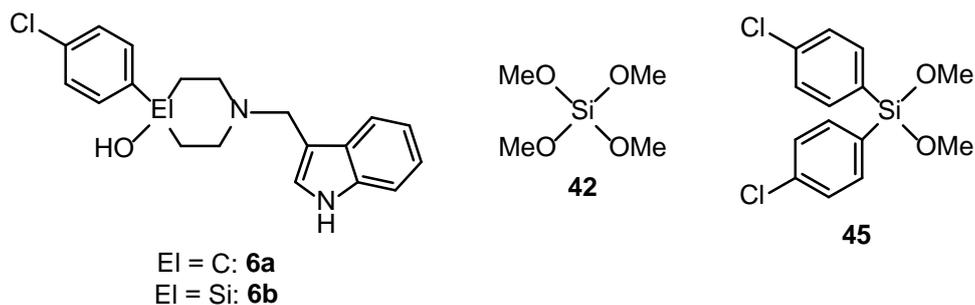


Im weiteren Verlauf dieses Projektes konnte zudem eine optimierte Syntheseroute für die spirocyclischen Silane **2–4** entwickelt werden. Hierzu wurde zunächst der Synthesebaustein **5**, der als Hydrochlorid **5·HCl** isoliert wurde, ausgehend von Verbindung **1** durch Debenzylierung mittels Chlorameisensäure-1-chlorethylester synthetisiert.

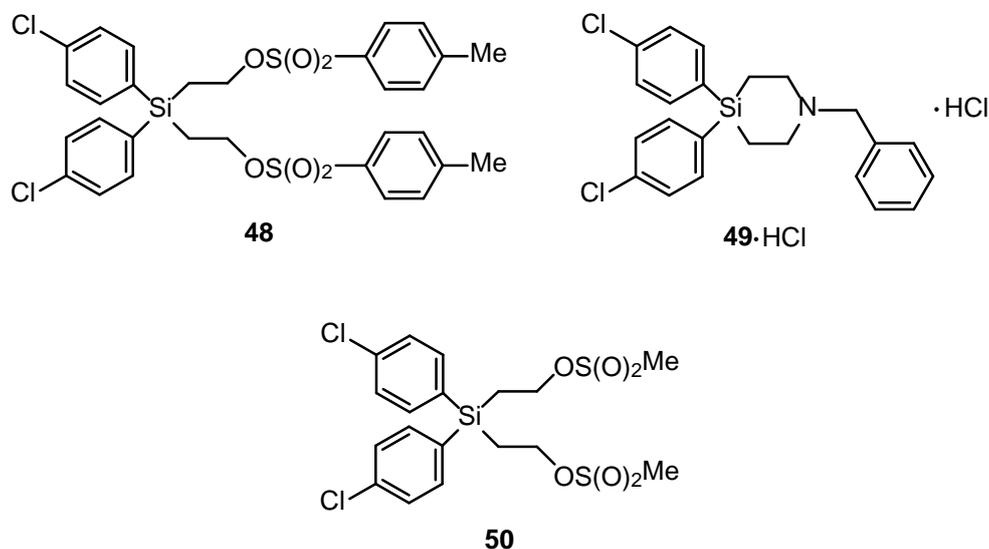


Die spirocyclischen Silane **2–4** wurden schließlich ausgehend von **5·HCl** durch Umsetzung mit Natriumcarbonat und 1-Brommethyl-4-methoxybenzol, (2-Brommethyl)benzol respektive 1-Brom-3-methylbut-2-en dargestellt und als die Hydrochloride **2·HCl–4·HCl** isoliert.

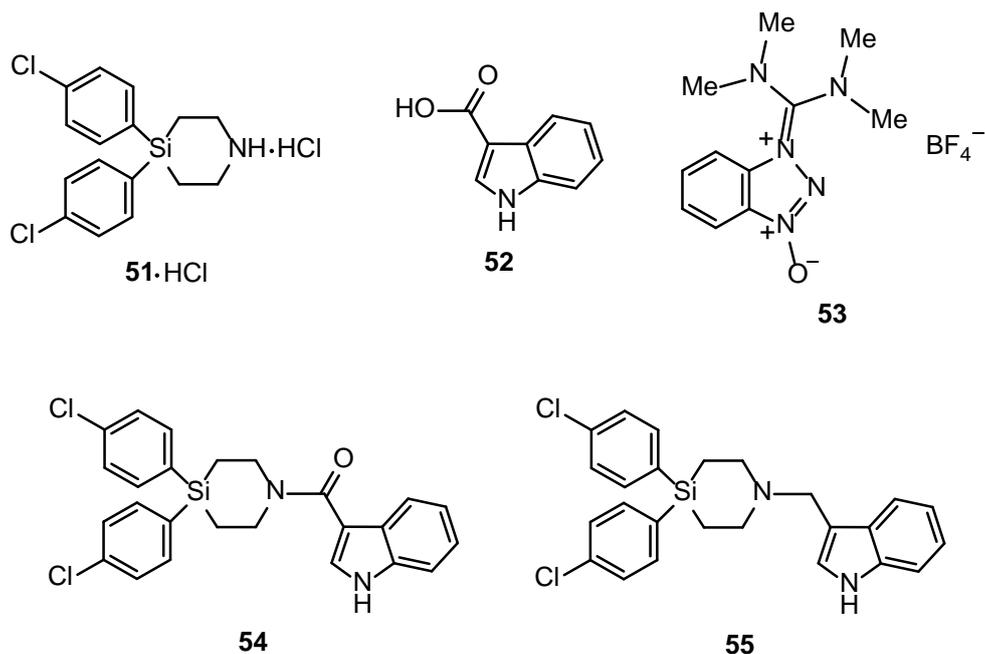
Ein weiteres Teilprojekt der vorliegenden Arbeit betraf die Entwicklung einer Syntheseroute zur Darstellung von Sila-L-741,626 (**6b**), dem Sila-Analogon des selektiven D₂-Dopaminrezeptor-Antagonisten L-741,626 (**6**). Diese Synthese erfolgte über die Zwischenstufen **45–47** ausgehend von Tetramethoxysilan (**42**).



Die weitere Synthese erfolgte über die Verbindungen **48** und **49**, wobei **49** als Hydrochlorid **49**·HCl isoliert wurde. Zudem konnte die Darstellung von **49** durch eine Eintopf-Synthese über die Zwischenstufe **50** signifikant vereinfacht und die Ausbeute von **49** deutlich gesteigert werden.

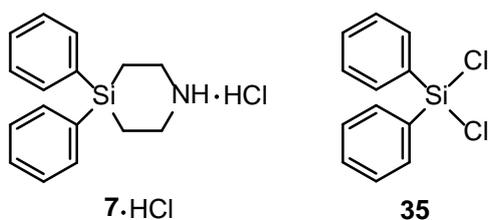


Im weiteren Syntheseverlauf wurde Verbindung **51** hergestellt und als Hydrochlorid **51**·HCl isoliert. Durch anschließende Umsetzung von **51** mit 1*H*-Indol-3-carbonsäure (**52**) und TBTU (**53**) als Kupplungsreagenz und nachfolgende Reduktion mit Boran-Tetrahydrofuran-Komplex wurden die Zwischenstufen **54** und **55** synthetisiert. Der letzte Syntheseschritt, die selektive Abspaltung einer der beiden 4-Chlorphenyl-Gruppen und die weitere Umsetzung zum Silanol **6b**, blieb bis dato allerdings erfolglos.

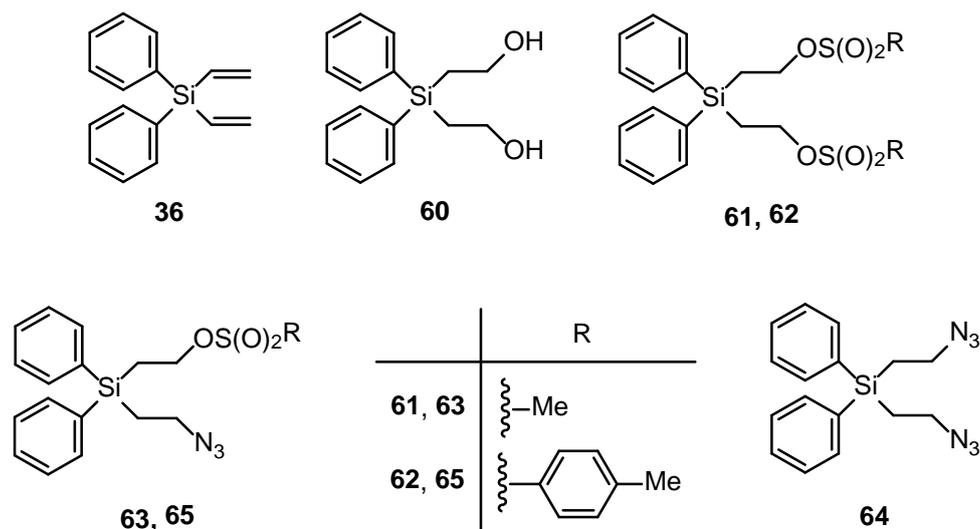


In einem weiteren Teilprojekt der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer, säurefreier Weg zu 4-Silapiperidin-Bausteinen mit NH-Funktion entwickelt, der eine Staudinger-Reaktion als ringschließenden Syntheseschritt beinhaltet.

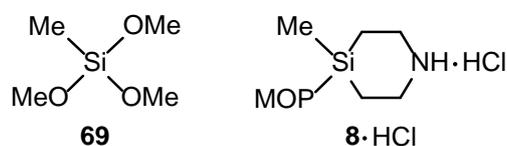
Am Beispiel der Modellverbindung **7**, die in zwei alternativen jeweils fünfstufigen Synthesen ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**35**) dargestellt und als Hydrochlorid **7**·HCl isoliert wurde, konnte die neue Syntheseroute erfolgreich ausgearbeitet werden.



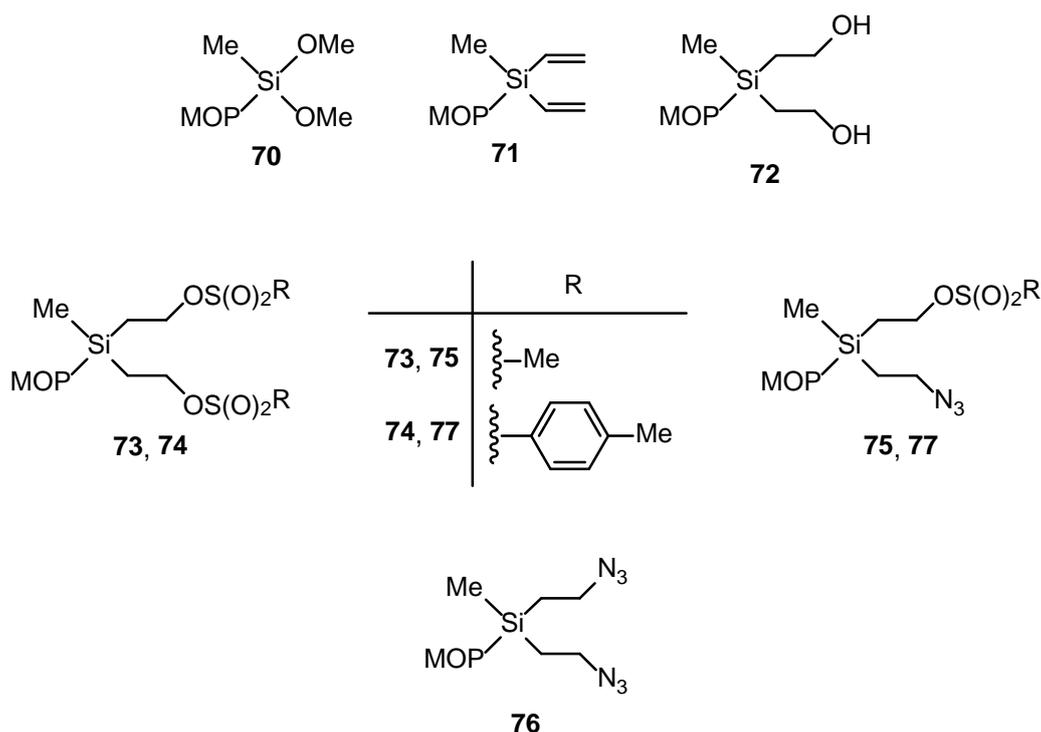
Hierzu wurden ausgehend von den Verbindungen **36** und **60** zunächst die Silane **61** und **62** dargestellt. Es wurden anschließend verschiedene Möglichkeiten untersucht, den Ringschluss zum 4-Silapiperidin-Gerüst über eine Staudinger-Reaktion zu realisieren. Hierzu wurden die Silane **63** und **65** ausgehend von **61** bzw. **62** dargestellt, wobei **64** als Nebenprodukt anfiel. Wegen der guten OS(O)₂R- bzw. N₃-Abgangsgruppen in β-Stellung zum Silicium-Atom der Silane **63**–**65** konnte deren Identität jedoch aufgrund ihrer hohen Labilität lediglich durch NMR-Spektroskopie in Lösung nachgewiesen werden. Die Ringschlussreaktion über eine Staudinger-Reaktion zu **7** gelang schließlich sowohl im Falle der Umsetzung von **63** als auch von **65**.



Die anhand der Modellverbindung **7** erfolgreich getestete Syntheseroute konnte im Folgenden auf ein Zielmolekül angewendet werden, das anstatt einer inerten Phenyl-Gruppe die säurelabilere 4-Methoxyphenyl- (MOP-) Gruppe trägt. Ausgehend von Trimethoxymethylsilan (**69**) konnte die Zielverbindung **8** in einer sechsstufigen Synthese dargestellt und als Hydrochlorid **8**·HCl isoliert werden.

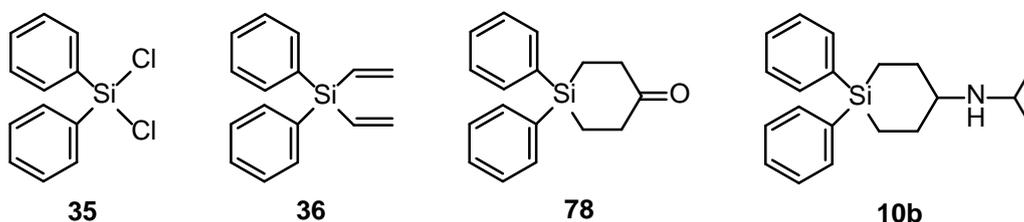


Analog zur Synthese von **7** wurde versucht, zwei verschiedene Synthesewege zur Darstellung von Verbindung **8** zu realisieren. Hierzu wurden zunächst über die Silane **70–72** die entsprechenden mesylierten bzw. tosylierten Silane **73** und **74** dargestellt. Jedoch konnte nur ausgehend von Verbindung **73** die gewünschte Zwischenstufe **75** – mit **76** als Nebenprodukt – erhalten werden. Verbindung **77** erwies sich als sehr instabil und zersetzte sich bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel. Die Identität der Silane **75** und **76** wurde auch hier aufgrund ihrer hohen Labilität lediglich durch NMR-Spektroskopie in Lösung nachgewiesen. Die Ringschlussreaktion über die mesylierte Zwischenstufe **75** führte schließlich zum gewünschten 4-Silapiperidin **8**.



Synthese siliciumhaltiger Wirkstoffe und Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on- und (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs

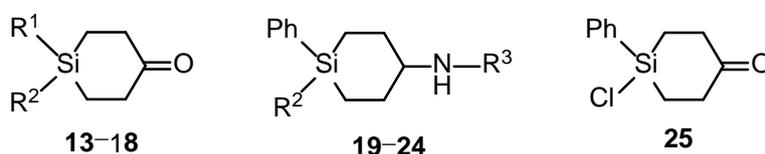
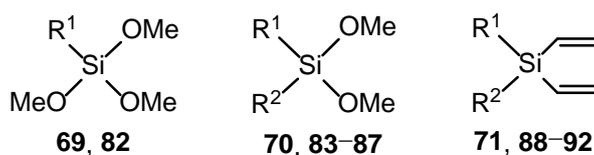
Im Zusammenhang mit unseren systematischen Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie wurde Sila-pramiverin (**10b**) dargestellt. Dies gelang in einer vierstufigen Synthese, ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**35**). Im Zuge dieser Synthese fand nach Herstellung der Verbindung **36** Brown's DCME-Prozess Anwendung, um in einer Eintopf-Reaktion das 4-Silacyclohexan-1-on **78** und daraus durch anschließende reduktive Aminierung mit Isopropylamin Verbindung **10b** erstmals darzustellen.



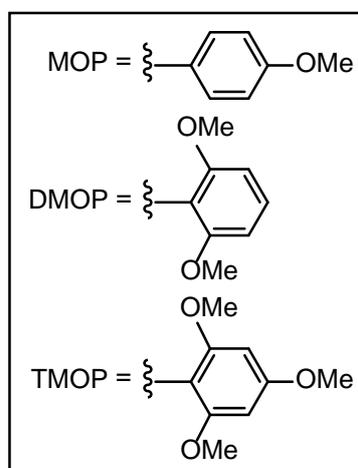
Analog zur Synthese von Sila-pramiverin (**10b**) konnten ebenfalls die Synthese-Bausteine des 4-Silacyclohexan-1-on-Typs (**13–18**) sowie des (4-Silacyclohexan-1-yl)amin-Typs (**19–24**) dargestellt werden. Die Synthesen erfolgten ausgehend von Trimethoxymethylsilan (**69**) respektive Trimethoxyphenylsilan (**82**) über die Dimethoxysilane **70** und **83–87** sowie die Divinylsilane **71** und **88–92** als Zwischenstufen. Die weitere Umsetzung der Divinylsilane **71**

und **88–92** gemäß Brown's DCME-Prozess lieferte die entsprechenden 4-Silacyclohexan-1-one **13–18** und nach anschließender reduktiven Aminierung mittels Ammoniak bzw. Isopropylamin die entsprechenden (4-Silacyclohexan-1-yl)amine **19–24**.

In einer Machbarkeitsstudie wurde zudem unter selektiver Abspaltung der 4-Methoxyphenyl- (MOP-), 2,6-Dimethoxyphenyl- (DMOP-) bzw. 2,4,6-Trimethoxyphenyl- (TMOP-) Schutzgruppe von **16–18** mittels Chlorwasserstoff das entsprechende Chlorsilan **25** dargestellt.



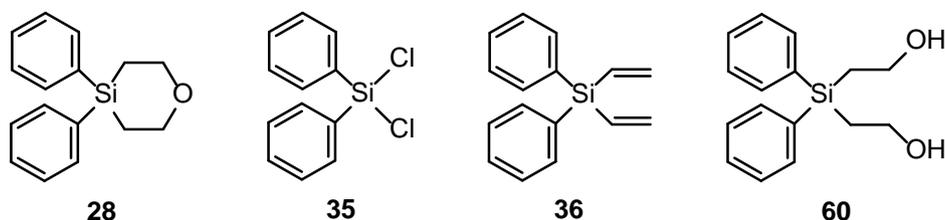
	R ¹	R ²	R ³
69	Me		
82	Ph		
13, 70, 71	Me	MOP	
14, 83, 88	Me	DMOP	
15, 84, 89	Me	TMOP	
16, 85, 90	Ph	MOP	
17, 86, 91	Ph	DMOP	
18, 87, 92	Ph	TMOP	
19		MOP	H
20		MOP	<i>i</i> -Pr
21		DMOP	H
22		DMOP	<i>i</i> -Pr
23		TMOP	H
24		TMOP	<i>i</i> -Pr



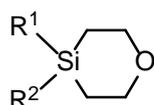
Synthese siliciumhaltiger Synthese-Bausteine des 4-Silatetrahydropyran-Typs

Eine fast gänzlich unerforschte Klasse siliciumhaltiger Heterocyclen stellen 4-Silatetrahydropyrane dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte zunächst anhand einer Modellstudie das 4-Silatetrahydropyran **28** dargestellt werden. Dies gelang in einer dreistufigen Synthese, ausgehend von Dichlordiphenylsilan (**35**), über die Zwischenstufen **36** und **60**. Im Zuge dieser Modellstudie wurde auch die Auswirkung des verwendeten Lösungsmittels, das gleichzeitig als Hilfsbase fungiert, auf die abschließende

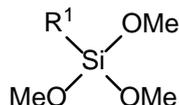
Ringschlussreaktion untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass durch Verwendung des sterisch anspruchsvolleren 2,6-Dimethylpyridins anstelle von *N,N*-Diisopropylethylamin signifikant höhere Ausbeuten erzielt werden konnten, weshalb für alle weiteren Synthesen dieses Typs ausschließlich 2,6-Dimethylpyridin Anwendung fand.



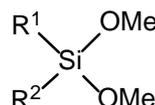
Die für **28** ausgearbeitete Syntheseroute konnte schließlich auf die Synthese der 4-Methoxyphenyl- (MOP-) und 2,6-Dimethoxyphenyl- (DMOP-) substituierten 4-Silatetrahydropyrene **29**, **30**, **32** und **33** übertragen werden. Diese konnten jeweils in einer vierstufigen Synthese dargestellt werden. Lediglich die Synthese der 2,4,6-Trimethoxyphenyl- (TMOP-) substituierten 4-Silatetrahydropyrene **31** und **34** gelang aufgrund der Instabilität der mesylierten Zwischenstufen nicht. Die Synthesen der Verbindungen **29**, **30**, **32** und **33** konnten, ausgehend von Trimethoxymethylsilan (**69**) respektive Trimethoxyphenylsilan (**82**), über die entsprechenden Dimethoxysilane **70** und **83–87** sowie Divinylsilane **71** und **88–92** als Zwischenstufen realisiert werden. Die anschließende Hydroborierung der Divinylsilane – gefolgt von einer Aufarbeitung mit NaOH/H₂O₂/H₂O – führte zu den Bis(2-hydroxyethyl)silanen **72** und **93–97**, deren Cyclisierung schließlich zu den entsprechenden Zielverbindungen **29**, **30**, **32** und **33** führte.



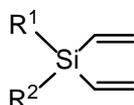
29–34



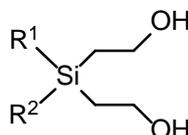
69, 82



70, 83–87

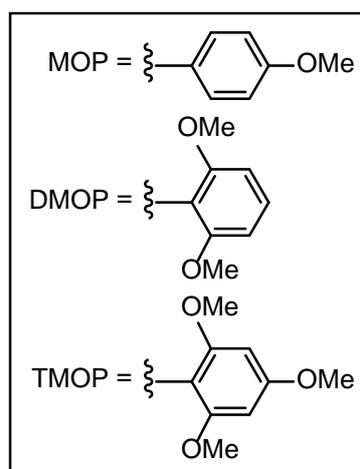


71, 88–92



72, 93–97

	R ¹	R ²
69	Me	
82	Ph	
29, 70, 71, 72	Me	MOP
30, 83, 88, 93	Me	DMOP
31, 84, 89, 94	Me	TMOP
32, 85, 90, 95	Ph	MOP
33, 86, 91, 96	Ph	DMOP
34, 87, 92, 97	Ph	TMOP



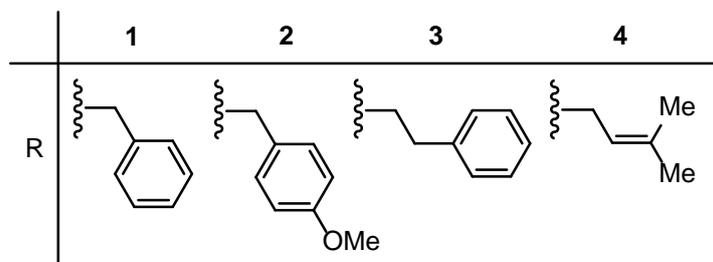
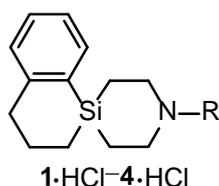
Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen

Die Verbindungen **1·HCl–5·HCl**, **7·HCl**, **8·HCl**, **10b**, **10b·HCl**, **13–25**, **28–30**, **32**, **33**, **39–41**, **43**, **44**, **49·HCl**, **51·HCl**, **54**, **55**, **60–65**, **70–76**, **78** und **83–97** wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert bzw. über neue Syntheserouten dargestellt. Ihre Identität wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung (¹H, ¹³C, ²⁹Si) sowie durch Elementaranalysen (C, H, N, S) bzw. massenspektrometrische Untersuchungen (HRMS) sichergestellt. Darüberhinaus wurden die Verbindungen **5·HCl**, **13**, **15**, **17**, **18**, **40**, **43**, **44**, **48**, **54**, **72**, **78**, **87**, **92**, **93** und **95–97** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

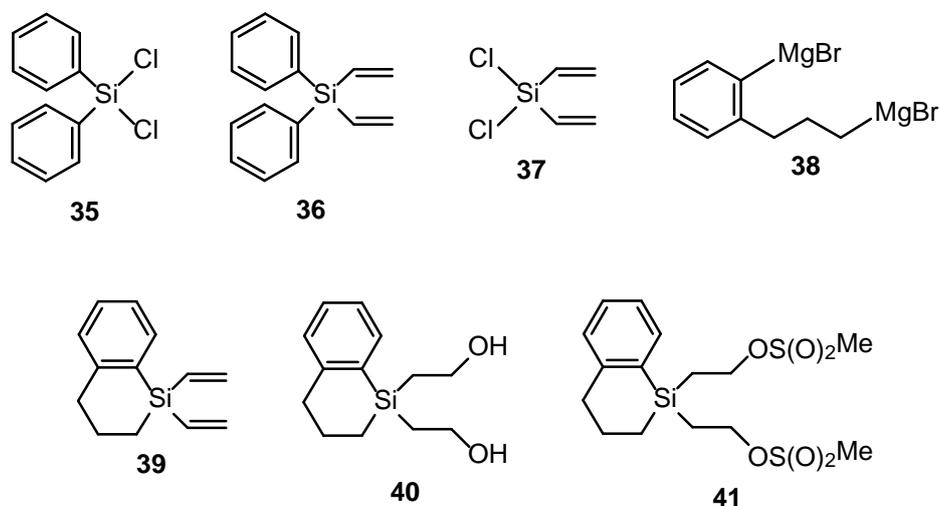
7 Summary

Synthesis of silicon-containing drugs and building blocks of the 4-silapiperidine type

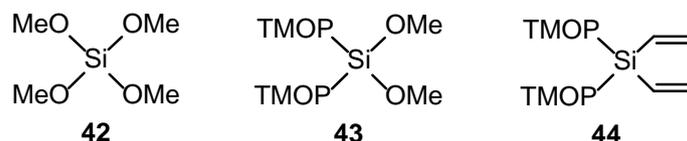
In context with the systematic studies of our research group on C/Si bioisosterism, a novel and improved synthetic route for the already reported σ receptor antagonists **1–4** were established in six-step syntheses, and the final products were isolated as the hydrochlorides **1·HCl–4·HCl**.



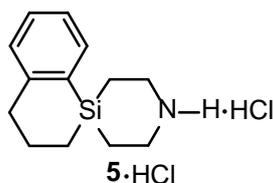
In this novel synthetic pathway, the intermediates **36** and **37** were synthesized, starting from dichlorodiphenylsilane (**35**). The cyclic compound **39** could then be synthesized by coupling of **37** with 1-bromomagnesio-2-(3-bromomagnesiopropyl)benzene (**38**). In the course of this synthesis, the intermediates **40** and **41** were also prepared.



An alternative synthetic route to the dichlorosilane **37**, starting from tetramethoxysilane (**42**), by synthesizing the intermediates **43** and **44**, both containing two 2,4,6-trimethoxyphenyl (TMOP) groups, and subsequent treatment of **44** with a solution of hydrogen chloride in diethylether in order to selectively cleave the TMOP group led to the target compound **37** as a crude product. However, all attempts to purify compound **37** failed.

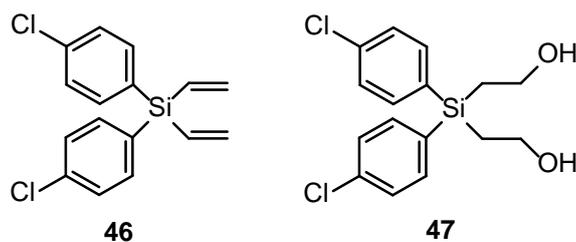
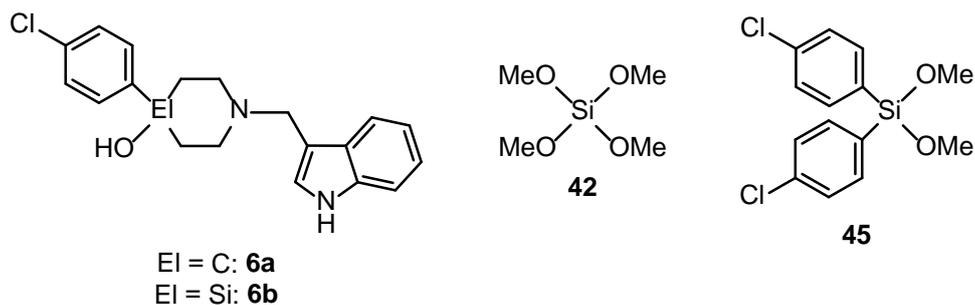


In the further course of this project, an optimized synthetic route for the spirocyclic silanes **2–4** was developed. For this purpose, the building block **5**, isolated as the hydrochloride **5·HCl**, was synthesized starting from compound **1** by debenzoylation by using 1-chloroethyl chloroformate as reagent.

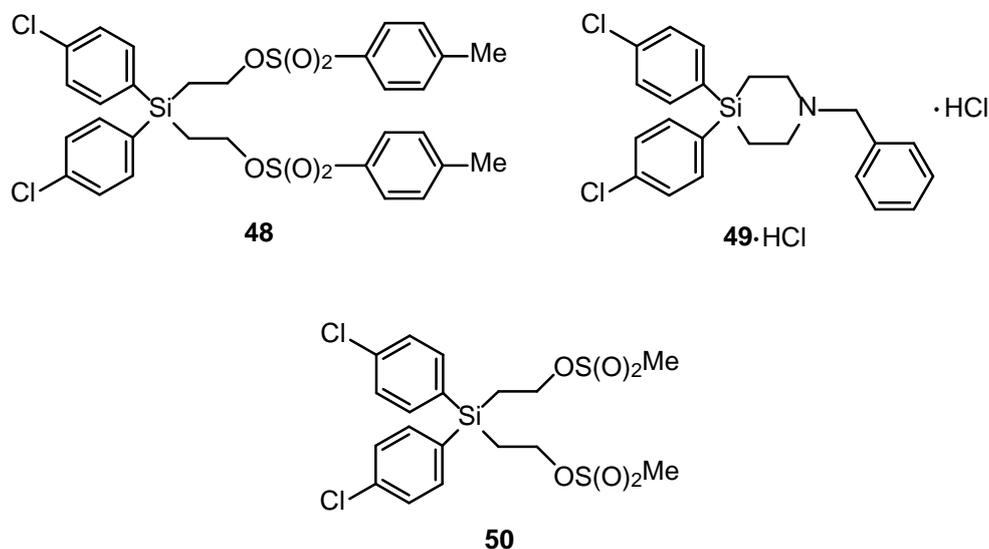


Further reaction of **5·HCl** with 1-bromomethyl-4-methoxybenzene, (2-bromoethyl)benzene, or 1-bromo-3-methylbut-2-ene, in the presence of sodium carbonate, finally led to the spirocyclic silanes **2–4**, which were isolated as the hydrochlorides **2·HCl–4·HCl**.

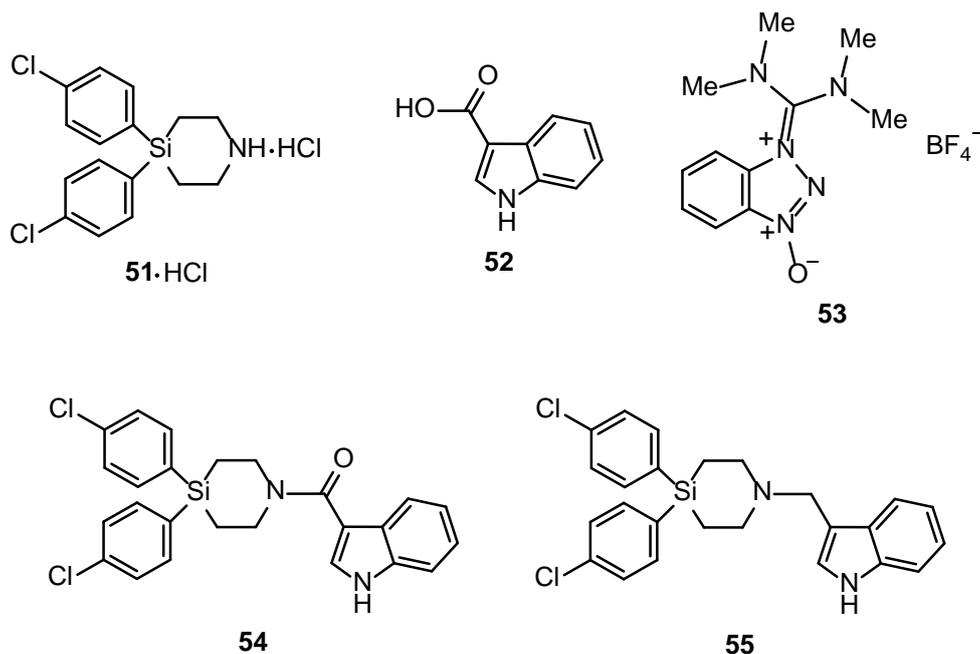
Another goal of this work concerned the development of a synthetic route for sila-L-741,626 (**6b**), a silicon analogue of the selective D₂ dopamin receptor antagonist L-741,626 (**6a**). In the first steps of this synthesis, the intermediates **45–47** were synthesized, starting from tetramethoxysilane (**42**).



In the next step of this synthetic pathway, compound **49**, isolated as the hydrochloride **49·HCl**, was synthesized via compound **48**. In addition, compound **49** could also be synthesized in a one-pot synthesis via the intermediate **50**, resulting in a significantly easier preparation and clearly increased yield of **49**.

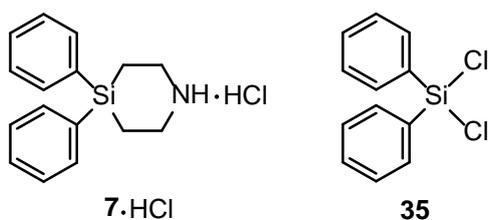


In the next step, compound **51** was synthesized and isolated as the hydrochloride **51·HCl**. Coupling of **51** with 1*H*-indole-3-carboxylic acid (**52**) and TBTU (**53**) as a coupling reagent and subsequent reduction with BH_3 afforded the intermediates **54** and **55**. However, the last step, the selective cleavage of one of the two 4-chlorophenyl groups and subsequent conversion to the silanol **6b**, remained without success.

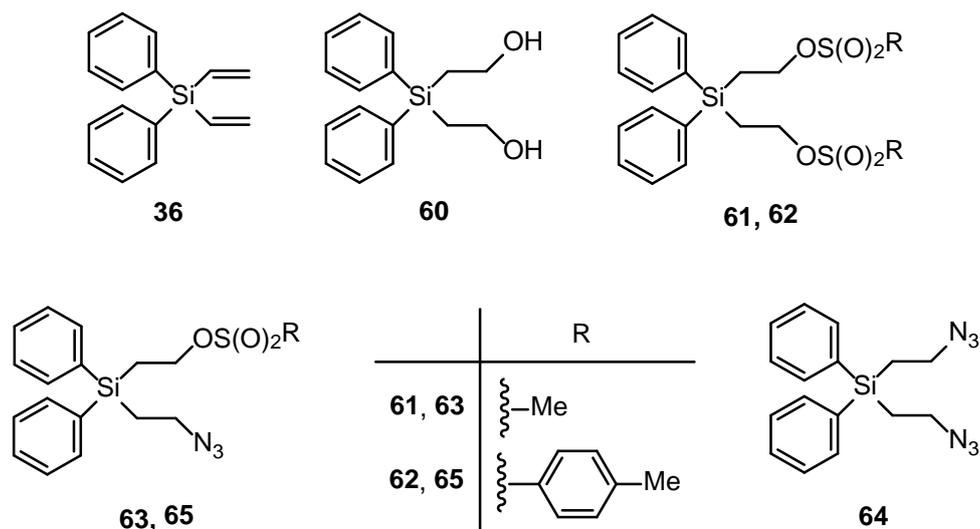


In another project of this work, a novel acid-free method for the synthesis of 4-silapiperidine building blocks containing a NH function has been developed, using the Staudinger reaction as the key step.

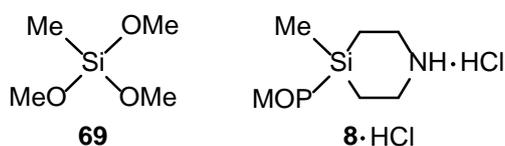
As a proof of principle, compound **7**, isolated as the hydrochloride **7·HCl**, could be prepared in two alternative five-step syntheses, starting from dichlorodiphenylsilane (**35**).



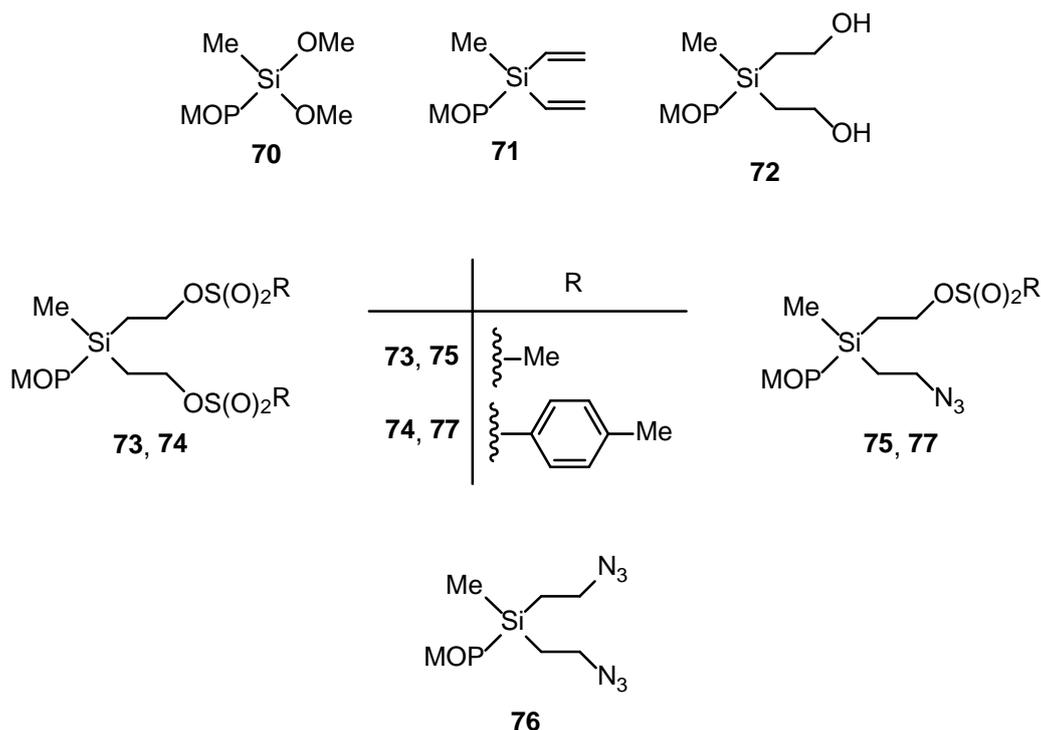
In the first step of these syntheses, the silanes **61** and **62** were synthesized via the intermediate **60**, starting from compound **36**. Different possibilities for the ring closure using the Staudinger reaction have been investigated. For this purpose, compounds **63** and **65**, with **64** as a byproduct, were synthesized, starting from **61** and **62**, respectively. However, due to the instability of compounds **63–65** with their good $\text{OS(O)}_2\text{R}$ or N_3 leaving groups in β -position to the silicon atom, their identity could only be established by NMR spectroscopy in solution. Finally, the ring closing step via the Staudinger reaction of **63** and **65** afforded **7**.



The novel synthetic route for the preparation of model compound **7** could then be successfully applied to the synthesis of a novel target molecule containing the more acid-labile 4-methoxyphenyl (MOP) group instead of the relatively inert phenyl group. Thus, compound **8**, isolated as the hydrochloride **8**·HCl, could be synthesized in a six-step synthesis, starting from trimethoxymethylsilane (**35**).

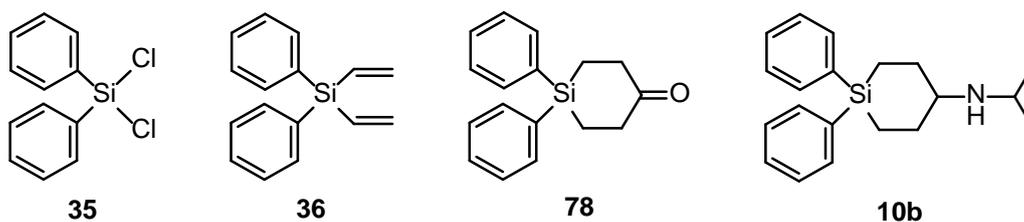


According to the synthesis of model compound **7**, the synthesis of **8** was attempted by using two different synthetic pathways. This led to the silanes **70–72** and the corresponding mesylated and tosylated silanes **73** and **74**. However, only the intermediate **75** could be obtained, with **76** as a byproduct, starting from **73**. Compound **77** could not be obtained due to its instability, starting from **74**. Due to their lability, the identities of the silanes **75** and **76** were only established by NMR spectroscopy in solution. The ring closing reaction of the mesylated intermediate **75** finally afforded the 4-silapiperidine **8**.



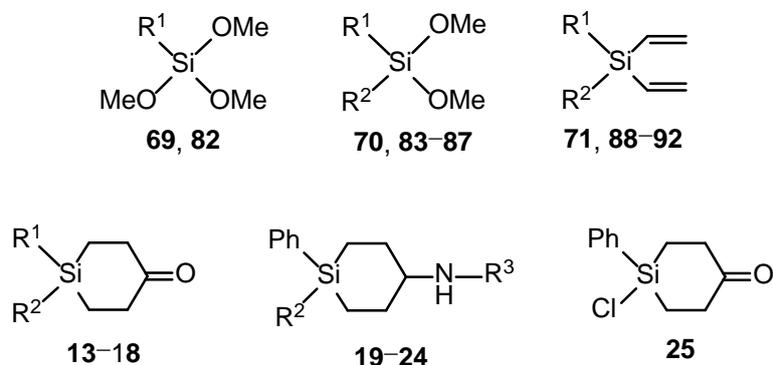
Synthesis of silicon-containing drugs and building blocks of the 4-silacyclohexan-1-one and the (4-silacyclohexan-1-yl)amine type

In context with our systematic studies on C/Si bioisosterism, sila-pramiverin (**10b**) was synthesized in a four-step synthesis via the intermediate **36**, starting from dichlorodiphenylsilane (**35**). Compound **36** was then transformed into the 4-silacyclohexan-1-one **78** in a one-pot synthesis by using Brown's DCME process. Subsequent reductive amination with isopropylamine led to **10b**.



Analogously to the synthesis of sila-pramiverin (**10b**), building blocks of the 4-silacyclohexan-1-one type (**13–18**) and the (4-silacyclohexan-1-yl)amine type (**19–24**) were synthesized, starting from trimethoxymethylsilane (**69**) and trimethoxyphenylsilane (**82**), respectively. For this purpose, the dimethoxysilanes **70** and **83–87** and divinylsilanes **71** and **88–92** were synthesized as intermediates. Further reaction of the divinylsilanes **71** and **88–92** using Brown's DCME process led to the respective 4-silacyclohexan-1-ones **13–18**, and

subsequent reductive amination with ammonia and isopropylamine, respectively, gave the (4-silacyclohexan-1-yl)amines **19–24**.



	R ¹	R ²	R ³
69	Me		
82	Ph		
13, 70, 71	Me	MOP	
14, 83, 88	Me	DMOP	
15, 84, 89	Me	TMOP	
16, 85, 90	Ph	MOP	
17, 86, 91	Ph	DMOP	
18, 87, 92	Ph	TMOP	
19		MOP	H
20		MOP	<i>i</i> -Pr
21		DMOP	H
22		DMOP	<i>i</i> -Pr
23		TMOP	H
24		TMOP	<i>i</i> -Pr

MOP =

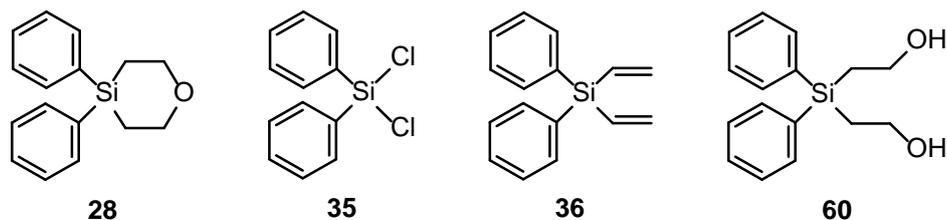
DMOP =

TMOP =

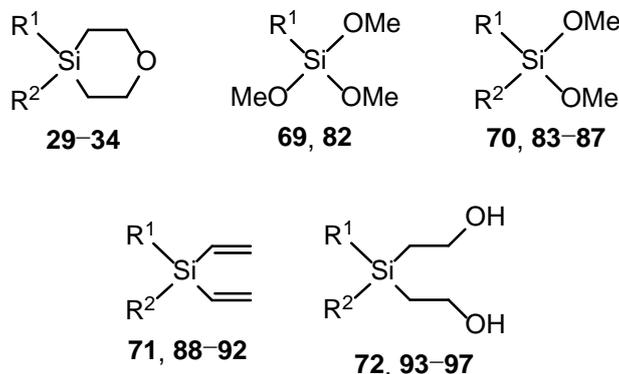
As a proof of principle, compounds **16–18** could then be transformed into the corresponding chlorosilane **25** by selective cleavage of the 4-methoxyphenyl (MOP), 2,6-dimethoxyphenyl (DMOP), or 2,4,6-trimethoxyphenyl (TMOP) protecting group by using hydrogen chloride.

Synthesis of silicon-containing building blocks of the 4-silatetrahydropyran type

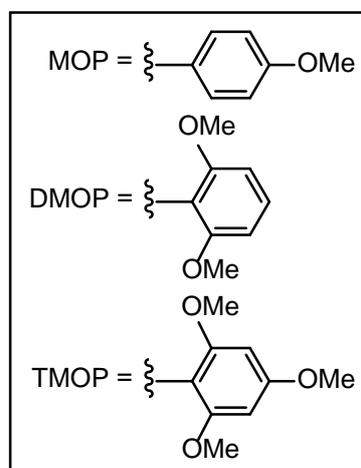
4-Silatetrahydropyrans represent a nearly unexplored class of silicon-containing heterocycles. Within the scope of this work, the 4-silatetrahydropyran **28** could be synthesized in a three-step synthesis via the intermediates **36** and **60**, starting from dichlorodiphenylsilane (**35**). In the course of the synthesis of model compound **28**, the impact of the solvent used, which also functioned as a base, was also examined. As it turned out, the more sterically demanding 2,6-dimethylpyridine compared to *N,N*-diisopropylethylamine led to a significantly increased yield in the final reaction step. Therefore, all further syntheses of this type were carried out in 2,6-dimethylpyridine.



This synthetic route to **28** could then also be applied successfully to the 4-methoxyphenyl (MOP) and 2,6-dimethoxyphenyl (DMOP) substituted silanes **29**, **30**, **32** and **33**. However, the syntheses of the 2,4,6-trimethoxyphenyl (TMOP) substituted 4-silatetrahydropyrans **31** and **34** remained unsuccessful due to the instability of their mesylated precursors. The four-step syntheses of **29**, **30**, **32** and **33** were performed via the respective dimethoxysilanes **70** and **83–87** and divinylsilanes **71** and **88–92**, starting from trimethoxymethylsilane (**69**) and trimethoxyphenylsilane (**82**), respectively. Subsequent hydroboration of the divinylsilanes, followed by workup with NaOH/H₂O₂/H₂O, led to the bis(2-hydroxyethyl)silanes **72** and **93–97**, which upon cyclization finally gave the corresponding target compounds **29**, **30**, **32** and **33**.



	R ¹	R ²
69	Me	
82	Ph	
29, 70, 71, 72	Me	MOP
30, 83, 88, 93	Me	DMOP
31, 84, 89, 94	Me	TMOP
32, 85, 90, 95	Ph	MOP
33, 86, 91, 96	Ph	DMOP
34, 87, 92, 97	Ph	TMOP



Characterization of the compounds synthesized

In this study, compounds **1·HCl–5·HCl**, **7·HCl**, **8·HCl**, **10b**, **10b·HCl**, **13–25**, **28–30**, **32**, **33**, **39–41**, **43**, **44**, **49·HCl**, **51·HCl**, **54**, **55**, **60–65**, **70–76**, **78** and **83–97** were synthesized for the first time or synthesized by novel synthetic pathways. Their identities were established by NMR spectroscopic studies in solution (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) as well as elemental analyses (C, H, N, S) or mass spectroscopic studies (HRMS). In addition, compounds **5·HCl**, **13**, **15**, **17**, **18**, **40**, **43**, **44**, **48**, **54**, **72**, **78**, **87**, **92**, **93** and **95–97** were characterized by single-crystal X-ray diffraction.

8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeits- und Messtechnik

8.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Synthesen

Alle Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Sicapent/Bimsstein (MERCK, Art. 543) gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch wasserfrei erhalten. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter trockenem Argon aufbewahrt. Die zur Extraktion und zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Das zum Trocknen organischer Phasen verwendete wasserfreie Natriumsulfat lag in der Qualität „reinst“ vor. Das verwendete Wasser war entionisiert. Alle anderen kommerziellen Chemikalien besaßen, soweit nicht anders erwähnt, p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

NMR-Spektroskopie

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

Schmelzpunkte (unkorrigiert)

Gerät Melting Point B-540 der Firma Büchi; Schmelzpunktmessungen wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren durchgeführt.

Kugelrohrdestillation

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

Zentrifugationen

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

Filtrationen

Die jeweils verwendeten Filterhilfsmittel (Kieselgel (Merck 109385, 40–63 μm) bzw. Celite (Standard Super-cel)) sind in den entsprechenden Synthesevorschriften angegeben.

Dünnschichtchromatographie

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

Säulenchromatographie

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

8.1.2 Messtechnik

¹H-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (300.1 MHz), Avance 500 (500.1 MHz) Avance DMX-600 (600.1 MHz; DCH-Kryo-Probenkopf, 5 mm) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, $\delta = 7.28$), CDCl₃ (interner Standard CHCl₃, $\delta = 7.24$), CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$) und [D₆]DMSO (interner Standard [D₅]DMSO, $\delta = 2.49$); Messtemperatur ca. 23 °C (mit Ausnahmen von Verbindungen **1** und **3** (20 °C) sowie Verbindungen **2** und **4** (25 °C)). Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente (¹H,¹H-COSY, ¹³C,¹H-HMQC bzw. ¹³C,¹H-HMBC, ¹⁵N,¹H-HSQC bzw. ¹⁵N,¹H-HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (75.5 MHz), Avance 500 (125.8 MHz) Avance DMX-600 (150.9 MHz; DCH-Kryo-Probenkopf, 5 mm) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$), CDCl₃ (interner Standard CDCl₃, $\delta = 77.0$), CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$) und [D₆]DMSO (interner Standard [D₆]DMSO, $\delta = 39.5$); Messtemperatur ca. 23 °C (mit Ausnahmen von Verbindungen **1** und **3** (20 °C) sowie Verbindungen **2** und **4** (25 °C)). Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente und zweidimensionale Experimente (¹³C,¹H-HMQC bzw. ¹³C,¹H-HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

²⁹Si-NMR-Spektren

Geräte DRX-300 (59.6 MHz) und Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆, CDCl₃, CD₂Cl₂ und [D₆]DMSO (externer Standard TMS, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch ²⁹Si,¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

Gaschromatographie

Gaschromatographen des Typs GC-14A und des Typs GC-14B der Firma Shimadzu; Säule (Länge: 15 m, Innendurchmesser: 0.32 mm) des Typs Zebron ZB-1 der Firma Phenomenex; Flussrate: 0.67 ml min⁻¹; Injektor: Split (30 ml min⁻¹), Splitverhältnis 1:10, 200 °C; Detektor: FID, 320 °C; Trägergas: N₂. Temperaturprogramme: (A) 40 °C (2 min) – 280 °C (5 min) mit 20 °C min⁻¹; (B) 80 °C (2 min) – 280 °C (5 min) mit 20 °C min⁻¹.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

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

Elementaranalysen

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

Hochaufgelöste Massenspektrometrie (ESI-HRMS)

Gerät MicrOTOF der Firma Bruker, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[a]

Von den Verbindungen **5·HCl**, **13**, **15**, **17**, **18**, **40**, **43**, **44**, **48**, **54**, **72**, **78**, **87**, **92**, **93** und **95–97** konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle unter den in den entsprechenden Kapiteln genannten Bedingungen erhalten werden.

Die Einkristalle wurden in einem inerten Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) unter dem Polarisations-Mikroskop ausgewählt, auf einen Glasfaden montiert und in den kalten Stickstoff-Inertgasstrom des Diffraktometers gebracht. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer (Verbindungen **13**, **15**, **17**, **18**, **40**, **43**, **44**, **48**, **72**, **87**, **92**, **93**, **95** und **96**; Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bzw. einem CCD-Diffraktometer des Typs Bruker-Nonius Kappa-APEXII (Verbindungen **5·HCl**, **54**, **78** und **97**; Montel-Spiegel, Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97).^[81] Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert (Programm SHELXL-97 oder SHELXL-2013).^[81] SHELXLE wurde als Verfeinerungs-GUI^[82] verwendet. Alle CH-Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die NH- und OH-Wasserstoff-Atome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und die Positionen frei verfeinert. Bindungslängen und -winkel, die in den entsprechenden Kapiteln nicht diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine Besonderheiten. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind jeweils in den entsprechenden Bildunterschriften enthalten.

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

^[a] Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. C. Burschka, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, durchgeführt.

8.2 Synthesen

1'-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidinium]chlorid (1·HCl)

Zu einer Lösung von **41** (206 mg, 525 μmol) und Triethylamin (292 mg, 2.89 mmol) in Acetonitril (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Benzylamin (620 mg, 5.79 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Wasser versetzt (10 ml). Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3×10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der hochviskose Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [2:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Verbindung **1** wurde in einer Ausbeute von 55% (89.0 mg, 289 μmol) als leicht gelbliches Öl erhalten. Anschließend wurde Verbindung **1** (89.0 mg, 289 μmol) in Diethylether (5 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (150 μL , 300 μmol HCl) getropft (langsame Bildung eines Niederschlages). Das Gemisch wurde zunächst 30 min bei 0 °C und anschließend 1 d bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3×5 ml) gewaschen, der resultierende Feststoff aus Aceton/Diethylether [10:1 (v/v)] kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 6 h) getrocknet. Ausbeute: 42% (in Bezug auf **1**; 42.0 mg, 122 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 223–224 °C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 ; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.4); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 0.94\text{--}0.99^{\text{A}}$ und $1.04\text{--}1.07^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-2, Naph' (= 1,2,3,4-Tetrahydro-1-silanaphthalin)), $0.97\text{--}1.03^{\text{A}}$ und $1.21\text{--}1.27^{\text{B}}$ (m, 2 H; SiCHHCH₂N), $1.51\text{--}1.59^{\text{B}}$ und $2.11\text{--}2.19^{\text{A}}$ (m, 2 H; SiCHHCH₂N), $1.91\text{--}1.96^{\text{A}}$ und $1.91\text{--}1.96^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-3, Naph'), $2.74\text{--}2.79^{\text{A}}$ und $2.74\text{--}2.79^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-4, Naph'), $2.87\text{--}2.95^{\text{A}}$ und $3.28\text{--}3.35^{\text{B}}$ (m, 2 H; SiCH₂CHHN), $3.61\text{--}3.67^{\text{B}}$ und $3.75\text{--}3.81^{\text{A}}$ (m, 2 H; SiCH₂CHHN), 4.20^{A} und 4.26^{B} (d, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 5.7$ Hz, 2 H; NCH₂C), $7.05\text{--}7.09^{\text{A}}$ und $7.14\text{--}7.17^{\text{B}}$ (m, 1 H; *H*-5, Naph'), $7.21\text{--}7.24^{\text{B}}$ und $7.21\text{--}7.26^{\text{A}}$ (m, 1 H; *H*-7, Naph'), $7.24\text{--}7.28^{\text{A}}$ und $7.30\text{--}7.34^{\text{B}}$ (m, 1 H; *H*-6, Naph'), $7.42\text{--}7.46^{\text{A}}$ und $7.42\text{--}7.46^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), $7.42\text{--}7.45^{\text{A}}$ und $7.42\text{--}7.45^{\text{B}}$ (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), $7.42\text{--}7.44^{\text{B}}$ und

7.86–7.90^A (m, 1 H; *H*-8, Naph'), 7.64–7.68^A und 7.74–7.76^B (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅), 12.5^B und 12.6^A (br. s, 1 H; *NH*). — ¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.4); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): δ = 8.4^B und 10.2^A (SiCH₂CH₂N), 8.9^A und 9.5^B (*C*-2, Naph'), 21.9^A und 21.9^B (*C*-3, Naph'), 34.8^A und 34.9^B (*C*-4, Naph'), 51.2^B und 52.9^A (SiCH₂CH₂N), 57.7^B und 61.6^A (NCH₂C), 125.8^B und 126.2^A (*C*-7, Naph'), 128.5^A und 128.6^B (*C*-1, C₆H₅), 128.6^A und 129.4^B (*C*-5, Naph'), 128.6^A und 130.8^B (*C*-8a, Naph'), 129.3^A und 129.4^B (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 130.0^A und 130.0^B (*C*-4, C₆H₅), 130.1^A und 130.2^B (*C*-6, Naph'), 131.0^B und 131.4^A (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 133.5^B und 135.5^A (*C*-8, Naph'), 149.0^A und 149.6^B (*C*-4a, Naph'). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.4); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): δ = -21.8^B und -20.2^A.

C ₂₀ H ₂₆ ClNSi (343.97)	Ber.	C 69.84	H 7.62	N 4.07
	Gef.	C 69.75	H 7.49	N 3.94

1'-(4-Methoxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidinium]chlorid (2·HCl)

Methode A:

Zu einer Lösung von **41** (320 mg, 815 μ mol) und Triethylamin (900 mg, 8.89 mmol) in Acetonitril (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion (4-Methoxybenzyl)amin (1.22 g, 8.89 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 19 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Wasser versetzt (10 ml). Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 \times 10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der hochviskose Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 192 °C/0.001 mbar) unterworfen und Verbindung **2** in einer Ausbeute von 45% (124 mg, 367 μ mol) als leicht gelbliches Öl erhalten. Anschließend wurde Verbindung **2** (124 mg, 367 μ mol) in Diethylether (5 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (185 μ L, 370 μ mol HCl) getropft (langsame Bildung eines Niederschlages). Das Gemisch wurde zunächst 30 min bei 0 °C und anschließend 1 d bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3 \times 5 ml) gewaschen, der resultierende Feststoff aus

Aceton/Diethylether kristallisiert [10:1 (v/v)] (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h) getrocknet. Ausbeute: 45% (in Bezug auf **2**; 62.0 mg, 166 μmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. $202\text{--}204\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 ; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.4); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 0.94\text{--}0.99^{\text{A}}$ und $1.03\text{--}1.07^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-2, Naph'), $0.96\text{--}1.03^{\text{A}}$ und $1.19\text{--}1.26^{\text{B}}$ (m, 2 H; SiCHHCH₂N), $1.50\text{--}1.57^{\text{B}}$ und $2.07\text{--}2.16^{\text{A}}$ (m, 2 H; SiCHHCH₂N), $1.89\text{--}1.97^{\text{A}}$ und $1.89\text{--}1.97^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-3, Naph'), $2.73\text{--}2.79^{\text{A}}$ und $2.73\text{--}2.79^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-4, Naph'), $2.82\text{--}2.91^{\text{A}}$ und $3.25\text{--}3.31^{\text{B}}$ (m, 2 H; SiCH₂CHHN), $3.58\text{--}3.65^{\text{B}}$ und $3.73\text{--}3.79^{\text{A}}$ (m, 2 H; SiCH₂CHHN), 3.81^{A} und 3.81^{B} (s, 3 H; OCH₃), 4.14^{A} und 4.20^{B} (d, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = 4.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 4.4\text{ Hz}$, 2 H; NCH₂C), $6.91\text{--}6.96^{\text{A}}$ und $6.91\text{--}6.96^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), $7.04\text{--}7.08^{\text{A}}$ und $7.13\text{--}7.16^{\text{B}}$ (m, 1 H; *H*-5, Naph'), $7.20\text{--}7.23^{\text{B}}$ und $7.21\text{--}7.26^{\text{A}}$ (m, 1 H; *H*-7, Naph'), $7.23\text{--}7.29^{\text{A}}$ und $7.30\text{--}7.34^{\text{B}}$ (m, 1 H; *H*-6, Naph'), $7.41\text{--}7.44^{\text{B}}$ und $7.85\text{--}7.88^{\text{A}}$ (m, 1 H; *H*-8, Naph'), $7.53\text{--}7.58^{\text{A}}$ und $7.63\text{--}7.67^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 12.3^{B} und 12.4^{A} (br. s, 1 H; NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 ; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.4); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 8.4^{\text{B}}$ und 10.2^{A} (SiCH₂CH₂N), 8.9^{A} und 9.5^{B} (*C*-2, Naph'), 21.9^{A} und 22.0^{B} (*C*-3, Naph'), 34.8^{A} und 34.9^{B} (*C*-4, Naph'), 50.9^{B} und 52.6^{A} (SiCH₂CH₂N), 55.3^{A} und 55.3^{B} (OCH₃), 57.3^{B} und 61.2^{A} (NCH₂C), 114.5^{A} und 114.6^{B} (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 120.3^{A} und 120.5^{B} (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 125.8^{A} und 126.2^{B} (*C*-7, Naph'), 128.55^{A} und 129.4^{B} (*C*-5, Naph'), 128.63^{A} und 130.9^{B} (*C*-8a, Naph'), 130.07^{A} und 130.13^{B} (*C*-6, Naph'), 132.5^{A} und 132.9^{B} (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 133.6^{B} und 135.6^{A} (*C*-8, Naph'), 149.0^{A} und 149.6^{B} (*C*-4a, Naph'), 160.7^{B} und 160.8^{A} (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 ; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.4); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = -21.7^{\text{B}}$ und -20.1^{A} .

C ₂₁ H ₂₈ ClNOSi (374.00)	Ber.	C 67.44	H 7.55	N 3.75
	Gef.	C 66.13	H 7.59	N 3.43

Methode B:

Zu einer Mischung aus **5**·HCl (50.0 mg, 197 μmol), wasserfreiem Natriumcarbonat (150 mg, 1.42 mmol) und Acetonitril (10 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion 1-Brommethyl-4-methoxybenzol (40.2 mg, 200 μmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Gemisch mit Wasser (10 ml) und Dichlormethan (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit

Dichlormethan (3×10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Verbindung **2** wurde in einer Ausbeute von 57% (37.8 mg, 112 μ mol) als leicht gelbliches Öl erhalten. Anschließend wurde Verbindung **2** (124 mg, 367 μ mol) in Dichlormethan (5 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (60 μ l, 120 μ mol HCl) getropft. Das Gemisch wurde anschließend mit Diethylether (5 ml) versetzt und 20 h bei -20 °C ungestört aufbewahrt (langsame Bildung eines Niederschlages). Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3×5 ml) gewaschen und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 84% (in Bezug auf **2**; 35.0 mg, 93.6 μ mol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „Methode A“ angegebenen Werten überein.

C ₂₁ H ₂₈ ClNOSi (374.00)	Ber.	C 67.44	H 7.55	N 3.75
	Gef.	C 66.12	H 7.59	N 3.64

1'-(2-Phenylethyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidinium]chlorid (3·HCl)

Methode A:

Zu einer Lösung von **41** (230 mg, 586 μ mol) und Triethylamin (650 mg, 6.42 mmol) in Acetonitril (7 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion (2-Phenylethyl)amin (773 mg, 6.38 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Wasser versetzt (10 ml). Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3×10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der hochviskose Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 220 °C/0.001 mbar) unterworfen und Verbindung **3** in einer Ausbeute von 49% (93.0 mg, 289 μ mol) als leicht gelbliches Öl erhalten. Anschließend wurde Verbindung **3** (93.0 mg, 289 μ mol) in Diethylether (10 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (150 μ L, 300 μ mol HCl) getropft (langsame Bildung eines Niederschlages). Das Gemisch wurde zunächst 30 min bei 0 °C und anschließend 1 d bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der

Niederschlag wurde mit Diethylether (3 × 5 ml) gewaschen, der resultierende Feststoff aus Aceton/Diethylether kristallisiert [10:1 (v/v)] (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 6 h) getrocknet. Ausbeute: 47% (in Bezug auf **3**; 48.6 mg, 136 µmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 253–255 °C (Zers). — ¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:2.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): δ = 1.02–1.06^A und 1.06–1.08^B (m, 2 H; H-2, Naph'), 1.03–1.09^A und 1.20–1.26^B (m, 2 H; SiCHHCH₂N), 1.43–1.49^B und 2.10–2.19^A (m, 2 H; SiCHHCH₂N), 1.93–1.97^B und 1.95–2.01^A (m, 2 H; H-3, Naph'), 2.76–2.80^B und 2.78–2.82^A (m, 2 H; H-4, Naph'), 3.04–3.14^A und 3.49–3.55^B (m, 2 H; SiCH₂CHHN), 3.19–3.25^A und 3.28–3.32^B (m, 2 H; NCH₂CH₂C), 3.26–3.33^A und 3.26–3.33^B (m, 2 H; NCH₂CH₂C), 3.60–3.66^B und 3.82–3.90^A (m, 2 H; SiCH₂CHHN), 7.08–7.11^A und 7.15–7.18^B (m, 1 H; H-5, Naph'), 7.21–7.24^B und 7.24–7.29^A (m, 1 H; H-7, Naph'), 7.23–7.27^A und 7.23–7.27^B (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅), 7.23–7.28^A und 7.28–7.30^B (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.28–7.31^A und 7.31–7.35^B (m, 1 H; H-6, Naph'), 7.29–7.33^A und 7.33–7.36^B (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.39–7.42^B und 7.86–7.90^A (m, 1 H; H-8, Naph'), 12.5^A und 12.5^B (br. s, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:2.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): δ = 7.9^B und 10.1^A (SiCH₂CH₂N), 8.9^A und 9.3^B (C-2, Naph'), 21.88^B und 21.93^A (C-3, Naph'), 30.3^A und 30.6^B (NCH₂CH₂C), 34.77^A und 34.82^B (C-4, Naph'), 51.3^B und 53.5^A (SiCH₂CH₂N), 54.0^B und 59.0^A (NCH₂CH₂C), 125.8^B und 126.2^A (C-7, Naph'), 127.2^A und 127.3^B (C-4, C₆H₅), 128.5^A und 130.2^B (C-8a, Naph'), 128.6^A und 129.3^B (C-5, Naph'), 128.66^A und 128.69^B (C-2/C-6, C₆H₅), 128.9^A und 129.0^B (C-3/C-5, C₆H₅), 130.1^A und 130.2^B (C-6, Naph'), 133.6^B und 135.4^A (C-8, Naph'), 136.1^B und 136.2^A (C-1, C₆H₅), 149.0^A und 149.6^B (C-4a, Naph'). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:2.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): δ = –21.3^B und –20.2^A.

C ₂₁ H ₂₈ ClNSi (358.00)	Ber.	C 70.46	H 7.88	N 3.91
	Gef.	C 70.61	H 7.98	N 3.84

Methode B:

Zu einer Mischung aus **5**·HCl (50.0 mg, 197 µmol), wasserfreiem Natriumcarbonat (150 mg, 1.42 mmol) und Acetonitril (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C in einer Portion (2-Bromomethyl)benzol (37.0 mg, 200 µmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Wasser (10 ml)

und Dichlormethan (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3×10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Verbindung **3** wurde in einer Ausbeute von 49% (31.0 mg, 96.4 μ mol) als leicht gelbliches Öl erhalten. Anschließend wurde Verbindung **3** (31.0 mg, 96.4 μ mol) in Dichlormethan (5 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (50 μ l, 100 μ mol HCl) getropft. Das Gemisch wurde anschließend mit Diethylether (5 ml) versetzt und 20 h bei -20 °C ungestört aufbewahrt (langsame Bildung eines Niederschlages). Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3×5 ml) gewaschen und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 73% (in Bezug auf **3**; 25.3 mg, 70.7 μ mol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „*Methode A*“ angegebenen Werten überein.

C ₂₁ H ₂₈ ClNSi (358.00)	Ber.	C 70.46	H 7.88	N 3.91
	Gef.	C 70.11	H 7.81	N 4.01

1'-(3-Methylbut-2-enyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidinium]-chlorid (4·HCl)

Methode A:

Zu einer Lösung von **41** (240 mg, 611 μ mol) und Triethylamin (688 mg, 6.80 mmol) in Acetonitril (7 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion (3-Methylbut-2-enyl)amin (580 mg, 6.81 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Wasser versetzt (10 ml). Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3×10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der hochviskose Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 160 °C/0.001 mbar) unterworfen und Verbindung **4** in einer Ausbeute von 47% (81.5 mg, 285 μ mol) als leicht gelbliches Öl erhalten. Anschließend wurde Verbindung **4** (81.5 mg, 285 μ mol) in Diethylether (10 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (150 μ L, 300 μ mol HCl) getropft (langsame Bildung eines Niederschlages). Das Gemisch wurde zunächst 30 min bei 0 °C und anschließend 1 d bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Die überstehende Lösung wurde nach

Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3 × 5 ml) gewaschen, der resultierende Feststoff aus Aceton/Diethylether [10:1 (v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 6 h) getrocknet. Ausbeute: 40% (in Bezug auf **4**; 37.0 mg, 115 µmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 216–218 °C (Zers.). — ¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.7); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): δ = 0.98–1.04^A und 1.15–1.21^B (m, 2 H; SiCHHCH₂N), 1.00–1.04^A und 1.04–1.07^B (m, 2 H; H-2, Naph'), 1.54–1.61^B und 2.07–2.15^A (m, 2 H; SiCHHCH₂N), 1.71^A und 1.78^B (d, ⁴J_{HH}^A = ⁴J_{HH}^B = 0.8 Hz, 3 H; NCH₂CH=C(CH₃)CH₃), 1.83^A und 1.84^B (br. s, 3 H; NCH₂CH=C(CH₃)CH₃), 1.89–1.94^B und 1.93–2.00^A (m, 2 H; H-3, Naph'), 2.74–2.77^B und 2.76–2.81^A (m, 2 H; H-4, Naph'), 2.89–2.99^A und 3.31–3.37^B (m, 2 H; SiCH₂CHHN), 3.57–3.63^B und 3.70–3.77^A (m, 2 H; SiCH₂CHHN), 3.58–3.64^A und 3.66–3.71^B (m, 2 H; NCH₂CH=C(CH₃)₂), 5.55–5.62^A und 5.55–5.62^B (m, 1 H; NCH₂CH=C(CH₃)₂), 7.05–7.09^A und 7.13–7.16^B (m, 1 H; H-5, Naph'), 7.20–7.22^B und 7.22–7.27^A (m, 1 H; H-7, Naph'), 7.24–7.30^A und 7.30–7.34^B (m, 1 H; H-6, Naph'), 7.41–7.45^B und 7.86–7.89^A (m, 1 H; H-8, Naph'), 12.2^B und 12.3^A (br. s, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.7); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): δ = 8.7^B und 10.3^A (SiCH₂CH₂N), 9.0^A und 9.5^B (C-2, Naph'), 18.4^A und 18.5^B (NCH₂CH=C(CH₃)CH₃), 22.0^A und 22.0^B (C-3, Naph'), 26.00^B und 26.04^A (NCH₂CH=C(CH₃)CH₃), 34.8^A und 34.9^B (C-4, Naph'), 51.0^B und 52.4^A (SiCH₂CH₂N), 52.1^B und 55.6^A (NCH₂CH=C(CH₃)₂), 112.6^A und 112.9^B (NCH₂CH=C(CH₃)₂), 125.8^B und 126.2^A (C-7, Naph'), 128.6^A und 129.4^B (C-5, Naph'), 128.7^A und 131.1^B (C-8a, Naph'), 130.06^A und 130.11^B (C-6, Naph'), 133.5^B und 135.6^A (C-8, Naph'), 143.4^B und 143.8^A (NCH₂CH=C(CH₃)₂), 149.0^A und 149.6 (C-4a, Naph'). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:3.7); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): δ = –21.9^B und –20.2^A.

C ₁₈ H ₂₈ ClNSi (321.97)	Ber.	C 67.15	H 8.77	N 4.35
	Gef.	C 67.04	H 8.96	N 4.08

Methode B:

Zu einer Mischung aus **5**·HCl (50.0 mg, 197 µmol), wasserfreiem Natriumcarbonat (150 mg, 1.42 mmol) und Acetonitril (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 1-Brom-3-methylbut-2-en (29.8 mg, 200 µmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h unter

Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Gemisch mit Wasser (10 ml) und Dichlormethan (20 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Verbindung **4** wurde in einer Ausbeute von 48% (27.0 mg, 94.6 µmol) als leicht gelbliches Öl erhalten. Anschließend wurde Verbindung **4** (27.0 mg, 94.6 µmol) in Dichlormethan (5 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (50 µl, 100 µmol HCl) getropft. Das Gemisch wurde anschließend mit Diethylether (5 ml) versetzt und 20 h bei –20 °C ungestört aufbewahrt (langsame Bildung eines Niederschlages). Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3 × 5 ml) gewaschen und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 72% (in Bezug auf **4**; 21.9 mg, 68.0 µmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „Methode A“ angegebenen Werten überein.

C ₁₈ H ₂₈ ClNSi (321.97)	Ber.	C 67.15	H 8.77	N 4.35
	Gef.	C 66.86	H 8.45	N 4.21

1,2,3,4-Tetrahydro-1,4'-silaspiro[naphthalin-1,4'-piperidinium]chlorid (5·HCl)

Zu einer Suspension von **1**·HCl (1.21 g, 3.52 mmol) in Diethylether (35 ml) wurde eine 1 M wässrige Natriumcarbonat-Lösung (6.00 ml, 6.00 mmol Na₂CO₃) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Verbindung **1** wurde in einer Ausbeute von 92% (998 mg, 3.25 mmol) als farbloses Öl erhalten. Anschließend wurde Verbindung **1** (998 mg, 3.25 mmol) in Dichlormethan (20 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min Chlorameisensäure-1-chlorethylester (580 mg, 4.06 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C weitere 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der hochviskose Rückstand in Methanol (10 ml) gelöst und die erhaltene Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf –20 °C abgekühlt und das Gemisch wurde 4 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Produkt zweimal aus Ethanol kristallisiert (langsame Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C)

und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 63% (565 mg, 2.23 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 253–256 °C (Zers.). — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.95–1.03 (m, 2 H; SiCHHCH₂N), 1.00–1.07 (m, 2 H; H-2, Naph'), 1.34–1.44 (m, 2 H; SiCHHCH₂N), 1.83–1.91 (m, 2 H; H-3, Naph'), 2.69–2.76 (m, 2 H; H-4, Naph'), 3.05–3.16 (m, 2 H; SiCH₂CHHN), 3.45–3.55 (m, 2 H; SiCH₂CHHN), 7.08–7.12 (m, 1 H; H-5, Naph'), 7.19–7.24 (m, 1 H; H-7, Naph'), 7.25–7.31 (m, 1 H; H-6, Naph'), 7.60–7.64 (m, 1 H; H-8, Naph'), 9.1 (br. s, 1 H; NHH), 9.2 (br. s, 1 H; NHH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.6 (C-2, Naph'), 9.4 (SiCH₂CH₂N), 21.7 (C-3, Naph'), 34.3 (C-4, Naph'), 43.3 (SiCH₂CH₂N), 125.6 (C-7, Naph'), 128.6 (C-5, Naph'), 129.6 (C-6, Naph'), 130.8 (C-8a, Naph'), 134.3 (C-8, Naph'), 149.0 (C-4a, Naph'). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = –19.2.

C ₁₃ H ₂₀ ClNSi (253.85)	Ber.	C 61.51	H 7.94	N 5.52
	Gef.	C 61.51	H 7.92	N 5.35

4,4-Diphenyl-4-silapiperidiniumchlorid (7·HCl)

Methode A:

Zu einer Lösung von **61** (500 mg, 1.17 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (15 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumazid (75.0 mg, 1.15 mmol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin [13:7:1 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, um das Nebenprodukt Bis(2-azidoethyl)diphenylsilan (**64**) als farblosen Feststoff (Reinheit ca. 95%)^[72] [¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.53–1.59 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 3.31–3.38 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 7.38–7.45 (m, 4 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.40–7.48 (m, 4 H; H-2/H-6, C₆H₅), 7.49–7.53 (m, 2 H; H-4, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.4 (SiCH₂CH₂), 48.0 (SiCH₂CH₂), 128.6 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.3 (C-4, C₆H₅), 133.6 (C-1, C₆H₅), 135.1 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –9.4] und (2-Azidoethyl)(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (**63**) als farblosen Feststoff zu erhalten (Reinheit ca. 97%)^[72] [¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.56–1.62 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.77–1.83 (m, 2 H; SiCH₂CH₂O), 2.88 (s, 3 H; SCH₃), 3.34–3.41 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 4.30–4.36 (m, 2 H; SiCH₂CH₂O), 7.40–7.48 (m, 4 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.42–7.50 (m, 2 H; H-4, C₆H₅), 7.51–7.56 (m, 4 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8

MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.5 (SiCH₂CH₂N), 15.3 (SiCH₂CH₂O), 37.7 (SCH₃), 47.9 (SiCH₂CH₂N), 68.6 (SiCH₂CH₂O), 128.7 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.5 (C-4, C₆H₅), 133.2 (C-1, C₆H₅), 135.0 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -10.2]. Anschließend wurde Verbindung **63** in Tetrahydrofuran (10 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Triphenylphosphan (252 mg, 961 μ mol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Diethylether (15 ml) gelöst, die erhaltene Lösung auf -20 °C abgekühlt und 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wurde von der überstehenden Lösung abzentrifugiert (16000 g, 5 min, 20 °C) und verworfen. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und es wurde innerhalb von 5 min bei 0 °C unter Rühren eine 1 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (600 μ l, 600 μ mol HCl) zugetropft (langsame Bildung eines Niederschlages). Die resultierende Mischung wurde bei 0 °C für 16 h ungestört aufbewahrt und die überstehende Lösung nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3 \times 5 ml) gewaschen, der resultierende Feststoff aus Methanol kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 16% (55.2 mg, 190 μ mol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 223–224 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.68–1.76 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 3.37–3.46 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 7.35–7.43 (m, 4 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.36–7.45 (m, 2 H; H-4, C₆H₅), 7.51–7.56 (m, 4 H; H-2/H-6, C₆H₅), 9.6 (br. s, 2 H; NH₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 9.0 (SiCH₂CH₂N), 44.2 (SiCH₂CH₂N), 128.4 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.4 (C-4, C₆H₅), 131.9 (C-1, C₆H₅), 134.6 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -16.9.

C ₁₆ H ₂₀ CINSi (289.88)	Ber.	C 66.30	H 6.95	N 4.83
	Gef.	C 66.54	H 7.11	N 4.92

Methode B:

Zu einer Lösung von **62** (2.09 g, 3.60 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (70 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumazid (234 mg, 3.60 mmol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin [15:5:1 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, um das Nebenprodukt Bis(2-azidoethyl)diphenylsilan (**64**) als farblosen Feststoff (Reinheit ca. 96%)^[72] [Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den

unter „*Methode A*“ angegebenen Werten überein] und (2-Azidoethyl)(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (**65**) als farblosen Feststoff zu erhalten (Reinheit ca. 95%)^[72] [¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.45–1.51 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.61–1.67 (m, 2 H; SiCH₂CH₂O), 2.44 (s, 3 H; SC₆H₄CH₃), 3.25–3.31 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 4.09–4.16 (m, 2 H; SiCH₂CH₂O), 7.30–7.35 (m, 2 H; H-3/H-5, SC₆H₄C), 7.31–7.40 (m, 4 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.36–7.44 (m, 4 H; H-2/H-6, C₆H₅), 7.40–7.47 (m, 2 H; H-4, C₆H₅), 7.65–7.70 (m, 2 H; H-2/H-6, SC₆H₄C). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.5 (SiCH₂CH₂N), 14.9 (SiCH₂CH₂O), 21.7 (SC₆H₄CH₃), 47.9 (SiCH₂CH₂N), 68.9 (SiCH₂CH₂O), 128.0 (C-2/C-6, SC₆H₄C), 128.6 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.2 (C-3/C-5, SC₆H₄C), 130.4 (C-4, C₆H₅), 133.1 (C-1, C₆H₅), 133.5 (C-1, SC₆H₄C), 134.9 (C-2/C-6, C₆H₅), 145.3 (C-4, SC₆H₄C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –10.3]. Anschließend wurde Verbindung **65** in Tetrahydrofuran (30 ml) gelöst, zu dieser Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Triphenylphosphan (355 mg, 1.35 mmol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Diethylether (20 ml) gelöst, die erhaltene Lösung auf –20 °C abgekühlt und 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wurde von der überstehenden Lösung abzentrifugiert (16000 g, 5 min, 20 °C) und verworfen. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und es wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 5 min eine 2 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (700 µL, 1.40 mmol HCl) zugetropft (langsame Bildung eines Niederschlages). Die resultierende Mischung wurde bei 0 °C für 16 h ungestört aufbewahrt, die überstehende Lösung nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3 × 10 ml) gewaschen, der resultierende Feststoff aus Methanol kristallisiert (langsame Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 13% (139 mg, 480 µmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „*Methode A*“ angegebenen Werten überein.

C ₁₆ H ₂₀ ClNSi (289.88)	Ber.	C 66.30	H 6.95	N 4.83
	Gef.	C 66.50	H 7.03	N 4.98

4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silapiperidiniumchlorid (8·HCl)

Zu einer Lösung von **73** (2.09 g, 5.27 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (100 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumazid (343 mg, 5.28 mmol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter

vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin [13:7:1 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, um das Nebenprodukt Bis(2-azidoethyl)(4-methoxyphenyl)methylsilan (**76**) als farblosen Feststoff (Reinheit ca. 99%)^[72] [¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.31 (s, 3 H; SiCH₃), 1.12–1.24 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 3.21–3.41 (m, 4 H; SiCH₂CH₂N), 3.75 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.90–7.00 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 7.39–7.50 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = –5.2 (SiCH₃), 13.7 (SiCH₂CH₂N), 47.2 (SiCH₂CH₂N), 54.8 (C₆H₄OCH₃), 113.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 125.9 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 135.1 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 160.4 (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]DMSO): δ = –4.8] und (2-Azidoethyl)(4-methoxyphenyl)methyl(2-(methylsulfonyloxy)-ethyl)silan (**75**) als farblosen Feststoff zu erhalten (Reinheit ca. 96%)^[72] [¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.33 (s, 3 H; SiCH₃), 1.16–1.24 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 1.32–1.42 (m, 2 H; SiCH₂CH₂O), 3.10 (s, 3 H; SCH₃), 3.24–3.36 (m, 2 H; SiCH₂CH₂N), 3.75 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 4.19–4.31 (m, 2 H; SiCH₂CH₂O), 6.90–6.99 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 7.42–7.48 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = –5.0 (SiCH₃), 13.8 (SiCH₂CH₂N), 15.6 (SiCH₂CH₂O), 36.8 (SCH₃), 47.1 (SiCH₂CH₂N), 54.9 (C₆H₄OCH₃), 69.0 (SiCH₂CH₂O), 113.9 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 125.7 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 135.2 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 160.5 (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = –6.5]. Anschließend wurde Verbindung **75** in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst, zu dieser Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Triphenylphosphan (840 mg, 3.20 mmol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Diethylether (20 ml) gelöst und die erhaltene Lösung auf –20 °C abgekühlt und 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wurde von der überstehenden Lösung abzentrifugiert (16000 g, 5 min, 20 °C) und verworfen. Die erhaltene Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und es wurde innerhalb von 5 min bei 0 °C unter Rühren eine 1 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (1.60 ml, 1.60 mmol HCl) zugetropft (langsame Bildung eines Niederschlages). Die resultierende Mischung wurde bei 0 °C für 16 h ungestört aufbewahrt und die überstehende Lösung nach Zentrifugation (16000 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag wurde mit Diethylether (3 × 10 ml) gewaschen, der resultierende Feststoff aus Isopropanol kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 18% (247 mg, 958 μmol) eines farblosen kristallinen

Feststoffes. — Smp. 236–237 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.37$ (s, 3 H; SiCH_3), 1.22–1.32 und 1.42–1.52 (m, 4 H; SiCH_2CH_2), 3.31–3.42 (m, 4 H; SiCH_2CH_2), 3.79 (s, 3 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 6.89–6.93 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 7.43–7.47 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 9.4 (br. s, 2 H; NH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.7$ (SiCH_3), 10.2 (SiCH_2CH_2), 44.2 (SiCH_2CH_2), 55.1 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 114.1 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 124.6 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 135.2 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 161.2 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.8$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClNOSi}$ (257.84)	Ber.	C 55.90	H 7.82	N 5.43
	Gef.	C 55.77	H 8.13	N 5.54

Versuch zur Synthese von 4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silapiperidiniumchlorid (8·HCl)

Zu einer Lösung von **74** (980 mg, 1.79 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion Natriumazid (117 mg, 1.80 mmol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin [15:5:1 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, um das Nebenprodukt Bis(2-azidoethyl)(4-methoxyphenyl)methylsilan (**76**) als farblosen Feststoff (Reinheit ca. 98%)^[72] [Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „Methode A“ angegebenen Werten überein] zu erhalten. Es ist davon auszugehen, dass sich (2-Azidoethyl)(4-methoxyphenyl)methyl(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (**77**) aufgrund ihrer hohen Instabilität trotz schneller säulenchromatographischer Aufarbeitung gänzlich zersetzte und aus diesem Grund nicht isoliert werden konnte.

(4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylamin (Sila-pramiverin, 10b)

Zu einer Suspension von **10b**·HCl (400 mg, 1.16 mmol) in Diethylether (7 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion eine 1 M wässrige Natriumhydroxid-Lösung (3 ml, 3.00 mmol NaOH) gegeben und die resultierende Mischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 5 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 239–240 °C/0.3 mbar) unterworfen. Ausbeute: 96% (344 mg, 1.11 mmol) eines farblosen Öls. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ –1.13

(m, 2 H; SiCHHCH₂), 1.03 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.32–1.46 (m, 2 H; SiCHHCH₂), 1.38–1.57 (m, 2 H; SiCH₂CHH), 2.00–2.15 (m, 2 H; SiCH₂HCH), 2.56–2.67 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH), 2.93 (sept, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 7.26–7.39 (m, 4 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.29–7.39 (m, 2 H; H-4, C₆H₅), 7.41–7.49 und 7.53–7.61 (m, 4 H; H-2/H-6, C₆H₅); Signal für NH nicht detektiert. — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.0 (SiCH₂CH₂), 23.5 (CH(CH₃)₂), 30.8 (SiCH₂CH₂), 45.0 (CH(CH₃)₂), 55.5 (SiCH₂CH₂C), 127.8 und 128.0 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.23 und 129.25 (C-4, C₆H₅), 134.4 und 134.7 (C-1, C₆H₅), 135.2 und 136.9 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = –12.4.

C ₂₀ H ₂₇ NSi (309.53)	Ber.	C 77.61	H 8.79	N 4.53
	Gef.	C 77.29	H 8.98	N 4.77

(4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylammoniumchlorid

(Sila-pramiverin Hydrochlorid, 10b·HCl)

Zu einer Lösung von **78** (1.00 g, 3.75 mmol) in Methanol (30 ml) wurde bei 20 °C in einer Portion eine frisch hergestellte Raney-Nickel-Suspension in Methanol [hergestellt aus Methanol (10 ml) und einer 50%igen (w/w) aktivierten Raney-Nickel-Suspension in Wasser (1.00 g Suspension, 8.52 mmol Raney-Nickel), die mit Methanol (3 × 10 ml) gewaschen wurde] gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C in einer Portion Isopropylamin (1.11 g, 18.8 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde im Autoklaven bei 100 °C unter Wasserstoffdruck (25 bar) für 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden die festen Bestandteile über Celite abfiltriert und mit Methanol gewaschen (3 × 20 ml). Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (80 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 10 min mit einer 2.0 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (2.00 ml, 4.00 mmol HCl) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C und weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (2300 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Anschließend wurde zweimal erneut in Diethylether (je 15 ml) suspendiert, die überstehende Lösung nach Zentrifugation (2300 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Aceton/Diethylether [3:1 (v/v)] kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum getrocknet (20 °C, 0.005 mbar, 4 h). Ausbeute: 83% (1.08 g, 3.12 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp 219 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.94–1.06 (m, 2 H; SiCHHCH₂), 1.42 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 6 H;

CH(CH₃)₂), 1.42–1.52 (m, 2 H; SiCHHCH₂), 1.89–2.03 (m, 2 H; SiCH₂CHH), 2.46–2.56 (m, 2 H; SiCH₂HCH), 2.95–3.07 (m, 2 H; SiCH₂CH₂CH), 3.38 (sept, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 7.26–7.36 (m, 4 H; H-3/ H-5, C₆H₅), 7.29–7.38 (m, 2 H; H-4, C₆H₅), 7.34–7.41 und 7.50–7.57 (m, 4 H; H-2/H-6, C₆H₅), 9.1 (br. s, 2 H; NH₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 9.2 (SiCH₂CH₂), 19.3 (CH(CH₃)₂), 27.3 (SiCH₂CH₂), 48.0 (CH(CH₃)₂), 57.3 (SiCH₂CH₂C), 127.9 und 128.2 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.6 und 129.7 (C-4, C₆H₅), 133.4 und 135.6 (C-1, C₆H₅), 134.3 und 134.6 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -14.2.

C ₂₀ H ₂₈ ClNSi (345.99)	Ber.	C 69.43	H 8.16	N 4.05
	Gef.	C 69.44	H 7.91	N 4.00

4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-on (**13**)

Zu einer Lösung von **71** (8.89 g, 43.5 mmol) in *n*-Hexan (120 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (11.7 g, 47.9 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zur resultierenden Lösung wurde in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (3.64 g, 47.9 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und Methanol (8 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 30 °C entfernt. Der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran gelöst (120 ml), die resultierende Lösung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren wurde in einer Portion 1,1-Dichlordimethylether (7.50 g, 65.2 mmol) zugegeben. Zu dieser Lösung wurde eine frisch hergestellte Lithium-*tert*-butanolat-Lösung [hergestellt aus einer Lösung von *tert*-Butanol (16.1 g, 217 mmol) in Tetrahydrofuran (85 ml) und einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (96 ml Lösung; 15.4 g, 240 mmol *n*-BuLi)] bei 0 °C innerhalb von 45 min unter Rühren getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren sequentiell mit Ethanol (33 ml), Wasser (35 ml) und Natriumhydroxid (5.28 g, 132 mmol) versetzt, das resultierende Gemisch auf 0 °C abgekühlt und zu dieser Mischung wurde eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (40 ml) unter Rühren innerhalb von 30 min getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (75 ml) und Diethylether (60 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde

abgetrennt, mit Diethylether (3 × 60 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 147–149 °C/0.2 mbar) unterworfen, der resultierende Feststoff aus Diethylether kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 74% (7.58 g, 32.3 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 35 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.38 (s, 3 H; SiCH₃), 1.06–1.15 und 1.20–1.30 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 2.49–2.59 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.81 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.92–6.96 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃), 7.48–7.52 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = –3.8 (SiCH₃), 10.1 (SiCH₂CH₂C), 38.2 (SiCH₂CH₂C), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.1 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 127.7 (C-1, C₆H₄OCH₃), 135.5 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 161.3 (C-4, C₆H₄OCH₃), 214.2 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –7.8.

C ₁₃ H ₁₈ O ₂ Si (234.37)	Ber.	C 66.62	H 7.74
	Gef.	C 66.42	H 7.93

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-4-silacyclohexan-1-on (**14**)

Zu einer Lösung von **88** (10.2 g, 43.5 mmol) in *n*-Hexan (120 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (11.7 g, 47.9 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zur resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (3.64 g, 47.9 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und Methanol (8 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 30 °C entfernt. Der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran gelöst (120 ml), die resultierende Lösung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren wurde in einer Portion 1,1-Dichlordimethylether (7.50 g, 65.2 mmol) zugegeben. Zu dieser Lösung wurde eine frisch hergestellte Lithium-*tert*-butanolat-Lösung [hergestellt aus einer Lösung von *tert*-Butanol (16.1 g, 217 mmol) in Tetrahydrofuran (85 ml) und einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (96 ml Lösung; 15.4 g, 240 mmol *n*-BuLi)] bei 0 °C innerhalb von 45 min unter Rühren getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und weitere 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren sequentiell mit Ethanol (33 ml), Wasser (35 ml) und

Natriumhydroxid (5.28 g, 132 mmol) versetzt, das resultierende Gemisch auf 0 °C abgekühlt und zu dieser Mischung wurde eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (40 ml) unter Rühren innerhalb von 30 min getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (75 ml) und Diethylether (60 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 60 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 159–160 °C/0.2 mbar) unterworfen, der resultierende Feststoff aus *n*-Hexan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 73% (8.39 g, 31.7 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 49 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.35 (s, 3 H; SiCH₃), 1.08–1.18 und 1.37–1.48 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 2.45–2.60 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.76 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.53 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.32 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = –2.4 (SiCH₃), 12.1 (SiCH₂CH₂C), 38.6 (SiCH₂CH₂C), 55.5 (C₆H₃(OCH₃)₂), 103.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 111.4 (*C*-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 132.4 (*C*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 165.9 (*C*-2/*C*-6, C₆H₃(OCH₃)₃), 215.6 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –9.2.

C ₁₄ H ₂₀ O ₃ Si (264.40)	Ber.	C 63.60	H 7.62
	Gef.	C 63.43	H 7.77

4-Methyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-on (**15**)

Zu einer Lösung von **89** (20.0 g, 75.6 mmol) in *n*-Hexan (200 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (20.3 g, 83.2 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zur resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (6.32 g, 83.2 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und Methanol (15 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 45 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 50 °C entfernt. Der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran gelöst (300 ml), die resultierende Mischung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren wurde in einer Portion 1,1-Dichlordimethylether (13.1 g, 114 mmol) zugegeben. Zu

dieser Lösung wurde eine frisch hergestellte Lithium-*tert*-butanolat-Lösung [hergestellt aus einer Lösung von *tert*-Butanol (28.0 g, 378 mmol) in Tetrahydrofuran (200 ml) und einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (166 ml Lösung; 26.6 g, 415 mmol *n*-BuLi)] bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und nochmals 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren sequentiell mit Ethanol (64 ml), Wasser (60 ml) und Natriumhydroxid (9.20 g, 230 mmol) versetzt, das resultierende Gemisch auf 0 °C abgekühlt und zu dieser Mischung wurde eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (70 ml) unter Rühren innerhalb von 45 min getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (100 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 243–245 °C/0.1 mbar) unterworfen, der resultierende Feststoff aus *n*-Pentan/Diethylether [1:1 (v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 82% (18.3 g, 62.2 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 57 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.32 (s, 3 H; SiCH₃), 1.05–1.13 und 1.34–1.43 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 2.44–2.57 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.74 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.81 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.09 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = –2.2 (SiCH₃), 12.2 (SiCH₂CH₂C), 38.6 (SiCH₂CH₂C), 55.5 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.6 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 102.7 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.1 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.8 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃), 215.7 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –9.8.

C ₁₅ H ₂₂ O ₄ Si (294.42)	Ber.	C 61.19	H 7.53
	Gef.	C 61.23	H 7.46

4-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on (**16**)

Zu einer Lösung von **90** (15.1 g, 56.7 mmol) in *n*-Hexan (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (15.2 g, 62.3 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zur resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4.74 g, 62.4 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 1 h

unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und Methanol (10 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 30 °C entfernt. Der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran gelöst (130 ml), die resultierende Lösung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren wurde in einer Portion 1,1-Dichlordimethylether (9.78 g, 85.1 mmol) zugegeben. Zu dieser Lösung wurde eine frisch hergestellte Lithium-*tert*-butanolat-Lösung [hergestellt aus einer Lösung von *tert*-Butanol (21.0 g, 283 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) und einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (125 ml Lösung; 20.0 g, 312 mmol *n*-BuLi)] bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und nochmals 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren sequentiell mit Ethanol (41 ml), Wasser (45 ml) und Natriumhydroxid (6.85 g, 171 mmol) versetzt, das resultierende Gemisch auf 0 °C abgekühlt und zu dieser Mischung wurde eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (52 ml) unter Rühren innerhalb von 30 min getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (75 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 75 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 262–263 °C/1.6 mbar) unterworfen, der resultierende Feststoff aus *n*-Hexan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] kristallisiert (langsameres Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 79% (13.3 g, 44.9 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 58 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.45–1.54 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 2.57–2.64 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.81 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.93–6.98 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 7.35–7.43 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.38–7.45 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.48–7.53 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.55–7.60 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.2 (SiCH₂CH₂C), 38.3 (SiCH₂CH₂C), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.3 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 125.4 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 128.5 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 130.1 (*C*-4, C₆H₅), 134.8 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 135.5 (*C*-1, C₆H₅), 136.3 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 161.5 (*C*-4, C₆H₄OCH₃), 213.6 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –12.6.

C ₁₈ H ₂₀ O ₂ Si (296.44)	Ber.	C 72.93	H 6.80
	Gef.	C 72.53	H 7.19

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on (17)

Zu einer Lösung von **91** (16.8 g, 56.7 mmol) in *n*-Hexan (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (15.2 g, 62.3 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zur resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4.74 g, 62.4 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und Methanol (10 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 30 °C entfernt. Der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran gelöst (130 ml), die resultierende Lösung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren wurde in einer Portion 1,1-Dichlordimethylether (9.78 g, 85.1 mmol) zugegeben. Zu dieser Lösung wurde eine frisch hergestellte Lithium-*tert*-butanolat-Lösung [hergestellt aus einer Lösung von *tert*-Butanol (21.0 g, 283 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) und einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (125 ml Lösung; 20.0 g, 312 mmol *n*-BuLi)] bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und nochmals 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren sequentiell mit Ethanol (41 ml), Wasser (45 ml) und Natriumhydroxid (6.85 g, 171 mmol) versetzt, das resultierende Gemisch auf 0 °C abgekühlt und zu dieser Mischung wurde eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (52 ml) unter Rühren innerhalb von 30 min getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (75 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 75 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 253–254 °C/1.2 mbar) unterworfen, der resultierende Feststoff aus *n*-Hexan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 80% (14.8 g, 45.3 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 86 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.53–1.72 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 2.51–2.65 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.73 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.54 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.30–7.37 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.32–7.38 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.35 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.59–7.64 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ =

11.4 (SiCH₂CH₂C), 38.7 (SiCH₂CH₂C), 55.6 (C₆H₃(OCH₃)₂), 104.0 (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 109.8 (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 128.0 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.3 (C-4, C₆H₅), 132.9 (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 134.4 (C-2/C-6, C₆H₅), 137.6 (C-1, C₆H₅), 166.0 (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂), 214.9 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -14.4.

C ₁₉ H ₂₂ O ₃ Si (326.48)	Ber.	C 69.90	H 6.79
	Gef.	C 69.78	H 6.79

4-Phenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-on (**18**)

Zu einer Lösung von **92** (18.5 g, 56.7 mmol) in *n*-Hexan (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (15.2 g, 62.3 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zur resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4.74 g, 62.4 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und Methanol (10 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 30 °C entfernt. Der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran gelöst (130 ml), die resultierende Lösung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren wurde in einer Portion 1,1-Dichlordimethylether (9.78 g, 85.1 mmol) zugegeben. Zu dieser Lösung wurde eine frisch hergestellte Lithium-*tert*-butanolat-Lösung [hergestellt aus einer Lösung von *tert*-Butanol (21.0 g, 283 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) und einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (125 ml Lösung; 20.0 g, 312 mmol *n*-BuLi)] bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 1 h getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und nochmals 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren sequentiell mit Ethanol (41 ml), Wasser (45 ml) und Natriumhydroxid (6.85 g, 171 mmol) versetzt, das resultierende Gemisch auf 0 °C abgekühlt und zu dieser Mischung wurde eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (52 ml) unter Rühren innerhalb von 30 min getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (75 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 75 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 237–240 °C/0.4 mbar) unterworfen, der resultierende Feststoff aus Diethylether kristallisiert (langsames

Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum (0.005 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 81% (16.4 g, 46.0 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. $74\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.49\text{--}1.66$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $2.49\text{--}2.62$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.71 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.81 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 6.10 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 7.29–7.34 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C_6H_5), 7.31–7.34 (m, 1 H; *H*-4, C_6H_5), 7.56–7.61 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 11.4$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 38.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 55.5 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 55.6 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.8 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 101.1 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 128.0 (*C*-3/*C*-5, C_6H_5), 129.2 (*C*-4, C_6H_5), 134.3 (*C*-2/*C*-6, C_6H_5), 138.1 (*C*-1, C_6H_5), 164.6 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 167.0 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 215.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -15.0$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$ (356.49)	Ber.	C 67.38	H 6.79
	Gef.	C 67.35	H 6.86

(4-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-yl)amin (19)

Zu einer Lösung von **16** (1.00 g, 3.37 mmol) in Methanol (20 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Portion eine frisch hergestellte Raney-Nickel-Suspension in Methanol [hergestellt aus Methanol (10 ml) und einer 50%igen (w/w) aktivierten Raney-Nickel-Suspension in Wasser (1.00 g Suspension, 8.52 mmol Raney-Nickel), die mit Methanol (3×10 ml) gewaschen wurde] gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Portion eine 7.0 M Ammoniak-Lösung in Methanol (3.37 ml Lösung; 402 mg, 23.6 mmol NH_3) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde im Autoklaven bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Wasserstoffdruck (30 bar) für 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die festen Bestandteile über Celite abfiltriert und mit Methanol gewaschen (3×20 ml). Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (100 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 10 min mit einer 2.0 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (2.00 ml, 4.00 mmol HCl) versetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 30 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend weitere 2 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (2300 g, 5 min, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Anschließend wurde zweimal erneut in Diethylether (je 15 ml) suspendiert, die überstehende Lösung nach Zentrifugation (2300 g, 5 min, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der erhaltenen farblose Feststoff wurde aus Aceton/Diethylether [5:1 (v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im

Vakuum getrocknet (20 °C, 0.005 mbar, 3 h), um **19**·HCl als farblosen kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 78% (879 mg, 2.63 mmol) zu erhalten. [¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 1.01\text{--}1.14^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCHHCH₂C), $1.40\text{--}1.52^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCHHCH₂C), $1.75\text{--}1.90^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCH₂CHHC), $2.30\text{--}2.42^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCH₂CHHC), $3.13\text{--}3.28^{\text{A,B}}$ (m, 1 H; SiCH₂CH₂CH), 3.77^{A} und 3.79^{B} (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), $6.84\text{--}6.89^{\text{A}}$ und $6.89\text{--}6.94^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), $7.27\text{--}7.34^{\text{A}}$ und $7.45\text{--}7.51^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), $7.27\text{--}7.39^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), $7.31\text{--}7.41^{\text{A,B}}$ (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), $7.35\text{--}7.41^{\text{A}}$ und $7.52\text{--}7.59^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅), $8.3^{\text{A,B}}$ (br. s, 3 H; NH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 8.7^{\text{B}}$ und 8.8^{A} (SiCH₂CH₂C), 28.99^{B} und 29.04^{A} (SiCH₂CH₂C), $53.1^{\text{A,B}}$ (SiCH₂CH₂C), $55.0^{\text{A,B}}$ (C₆H₄OCH₃), 113.8^{A} und 114.1^{B} (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 123.9^{B} und 125.8^{A} (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 128.0^{A} und 128.2^{B} (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 129.5^{B} und 129.7^{A} (*C*-4, C₆H₅), 133.7^{A} und 135.6^{B} (*C*-1, C₆H₅), 134.3^{A} und 134.6^{B} (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 135.8^{A} und 136.2^{B} (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 160.9^{A} und 161.0^{B} (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = -14.84^{\text{A}}$ und -14.81^{B}]. Anschließend wurde Verbindung **19**·HCl (879 mg, 2.63 mmol) in Diethylether (50 ml) suspendiert, zu dieser Suspension wurde bei 20 °C in einer Portion eine 1 M wässrige Natriumhydroxid-Lösung (18.0 ml, 18.0 mmol NaOH) gegeben und die resultierende Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 253–254 °C/0.6 mbar) unterworfen. Ausbeute: 73% (in Bezug auf **16**; 728 mg, 2.45 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 1.03\text{--}1.14^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCHHCH₂C), $1.39\text{--}1.49^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCHHCH₂C), $1.40\text{--}1.52^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCH₂CHHC), $2.03\text{--}2.12^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCH₂CHHC), $2.75\text{--}2.83^{\text{A,B}}$ (m, 1 H; SiCH₂CH₂CH), 3.79^{A} und 3.83^{B} (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), $6.88\text{--}6.92^{\text{A}}$ und $6.97\text{--}7.01^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), $7.31\text{--}7.37^{\text{B}}$ und $7.39\text{--}7.44^{\text{A}}$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), $7.33\text{--}7.37^{\text{B}}$ und $7.40\text{--}7.44^{\text{A}}$ (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), $7.39\text{--}7.43^{\text{A}}$ und $7.56\text{--}7.60^{\text{B}}$ (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), $7.47\text{--}7.51^{\text{B}}$ und $7.62\text{--}7.68^{\text{A}}$

(m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅); Signal für NH₂ nicht detektiert. — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 9.5^{\text{A,B}}$ (SiCH₂CH₂C), 34.13^B und 34.14^A (SiCH₂CH₂C), 53.2^A und 53.3^B (SiCH₂CH₂C), 55.31^A und 55.33^B (C₆H₄OCH₃), 114.0^A und 114.2^B (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 126.1^B und 128.0^A (C-1, C₆H₄OCH₃), 128.1^B und 128.3^A (C-3/C-5, C₆H₅), 129.47^B und 129.54^A (C-4, C₆H₅), 134.6^B und 134.9^A (C-2/C-6, C₆H₅), 136.09^A und 136.4^B (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 136.13^A und 137.9^B (C-1, C₆H₅), 161.08^A und 161.14^B (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.1); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = -14.0^{\text{A,B}}$.

C ₁₈ H ₂₃ NOSi (297.47)	Ber.	C 72.68	H 7.79	N 4.71
	Gef.	C 72.36	H 7.74	N 4.72

Isopropyl(4-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-yl)amin (20)

Zu einer Lösung von **16** (1.00 g, 3.37 mmol) in Methanol (25 ml) wurde bei 20 °C in einer Portion eine frisch hergestellte Raney-Nickel-Suspension in Methanol [hergestellt aus Methanol (10 ml) und einer 50%igen (w/w) aktivierten Raney-Nickel-Suspension in Wasser (1.00 g Suspension, 8.52 mmol Raney-Nickel), die mit Methanol (3 × 10 ml) gewaschen wurde] gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C in einer Portion Isopropylamin (1.40 g, 23.7 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde im Autoklaven bei 100 °C unter Wasserstoffdruck (35 bar) für 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden die festen Bestandteile über Celite abfiltriert und mit Methanol gewaschen (3 × 20 ml). Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (100 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 10 min mit einer 2.0 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (2.00 ml, 4.00 mmol HCl) versetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C und anschließend weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Die überstehende Lösung wurde nach Zentrifugation (2300 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Anschließend wurde zweimal erneut in Diethylether (je 15 ml) suspendiert, die überstehende Lösung nach Zentrifugation (2300 g, 5 min, 20 °C) vom Niederschlag abdekantiert und verworfen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Aceton/Diethylether [4:1 (v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum getrocknet (20 °C, 0.004 mbar, 4 h), um **20**·HCl als farblosen kristallinen Feststoffe in einer Ausbeute von 68% (863 mg, 2.30 mmol)

zu erhalten [$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3 ; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 0.91\text{--}1.03^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; $\text{SiCHHCH}_2\text{C}$), $1.39\text{--}1.49^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; $\text{SiCHHCH}_2\text{C}$), 1.43^{A} und 1.44^{B} (d, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = ^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 6.5$ Hz, 6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $1.89\text{--}2.02^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCH_2CHHC), $2.46\text{--}2.56^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCH_2CHHC), $2.95\text{--}3.06^{\text{A,B}}$ (m, 1 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), $3.38^{\text{A,B}}$ (sept, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = ^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 6.5$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.74^{B} und 3.77^{A} (s, 3 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), $6.81\text{--}6.88^{\text{A}}$ und $6.85\text{--}6.91^{\text{B}}$ (m, 2 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), $7.25\text{--}7.37^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, C_6H_5), $7.26\text{--}7.33^{\text{A}}$ und $7.43\text{--}7.49^{\text{B}}$ (m, 2 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), $7.28\text{--}7.38^{\text{A,B}}$ (m, 1 H; $H\text{-}4$, C_6H_5), $7.34\text{--}7.40^{\text{B}}$ und $7.49\text{--}7.55^{\text{A}}$ (m, 2 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, C_6H_5), $9.1^{\text{A,B}}$ (br. s, 2 H; NH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 ; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 9.47^{\text{B}}$ und 9.53^{A} ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $19.4^{\text{A,B}}$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.4^{B} und 27.5^{A} ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $48.1^{\text{A,B}}$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 54.96^{B} und 55.01^{A} ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 57.43^{B} und 57.44^{A} ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 113.8^{A} und 114.1^{B} ($C\text{-}3/C\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 124.0^{B} und 126.3^{A} ($C\text{-}1$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 127.9^{B} und 128.2^{A} ($C\text{-}3/C\text{-}5$, C_6H_5), 129.5^{B} und 129.6^{A} ($C\text{-}4$, C_6H_5), 133.8^{A} und 136.0^{B} ($C\text{-}1$, C_6H_5), 134.3^{B} und 134.6^{A} ($C\text{-}2/C\text{-}6$, C_6H_5), 135.8^{A} und 136.2^{B} ($C\text{-}2/C\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 160.8^{A} und 160.9^{B} ($C\text{-}4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3 ; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = -14.47^{\text{B}}$ und -14.44^{A}]. Anschließend wurde Verbindung **20**·HCl (863 mg, 2.30 mmol) in Diethylether (50 ml) suspendiert, zu dieser Suspension wurde bei 20 °C in einer Portion eine 1 M wässrige Natriumhydroxid-Lösung (16.0 ml, 16.0 mmol NaOH) gegeben und die resultierende Reaktionsmischung 30 min bei 20 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 253–254 °C/0.3 mbar) unterworfen. Ausbeute: 61% (in Bezug auf **16**; 700 mg, 2.06 mmol) eines farblosen Öls. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 ; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 1.01\text{--}1.10^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; $\text{SiCHHCH}_2\text{C}$), 1.018^{A} und 1.020^{B} (d, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = ^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 6.2$ Hz, 6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $1.34\text{--}1.42^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; $\text{SiCHHCH}_2\text{C}$), $1.40\text{--}1.50^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCH_2CHHC), $2.01\text{--}2.09^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; SiCH_2CHHC), $2.60\text{--}2.68^{\text{A,B}}$ (m, 1 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 2.927^{A} und 2.931^{B} (sept, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = ^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 6.2$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.79^{A} und 3.81^{B} (s, 3 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), $6.87\text{--}6.91^{\text{A}}$ und $6.93\text{--}6.97^{\text{B}}$

(m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 7.30–7.36^B und 7.36–7.40^A (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.33–7.36^B und 7.36–7.41^A (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.39–7.43^A und 7.51–7.55^B (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.47–7.50^B und 7.58–7.62^A (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅); Signal für *NH* nicht detektiert. — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 9.15^A$ und 9.18^B (SiCH₂CH₂C), $23.7^{A,B}$ (C(CH₃)₂), 31.15^A und 31.18^B (SiCH₂CH₂C), 45.3^A und 45.4^B (C(CH₃)₂), 55.33^A und 55.34^B (C₆H₄OCH₃), 55.5^A und 55.6^B (SiCH₂CH₂C), 113.9^A und 114.1^B (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 126.6^B und 128.0^A (C-1, C₆H₄OCH₃), 128.1^B und 128.3^A (C-3/C-5, C₆H₅), 129.4^B und 129.5^A (C-4, C₆H₅), 134.7^B und 134.9^A (C-2/C-6, C₆H₅), 136.1^A und 136.4^B (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 136.5^A und 137.9^B (C-1, C₆H₅), 161.06^A und 161.10^B (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.6); die Resonanzsignale des Hauptkonformers sind durch ^A, die des Nebenkonformers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = -13.0^{A,B}$.

HRMS (ESI) für [C₂₁H₂₉NOSi+H]⁺ Ber. 340.2091 *m/z*

Gef. 340.2088 *m/z*

(4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-yl)amin (21)

Zu einer Lösung von **17** (520 mg, 1.59 mmol) in Methanol (20 ml) wurde bei 20 °C in einer Portion eine frisch hergestellte Raney-Nickel-Suspension in Methanol [hergestellt aus Methanol (10 ml) und einer 50%igen (w/w) aktivierten Raney-Nickel-Suspension in Wasser (500 mg Suspension, 4.26 mmol Raney-Nickel), die mit Methanol (3 × 10 ml) gewaschen wurde] gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde eine 7.0 M Ammoniak-Lösung in Methanol (1.60 ml Lösung; 191 mg, 11.2 mmol NH₃) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde im Autoklaven bei 100 °C unter Wasserstoffdruck (30 bar) für 24 h gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden die festen Bestandteile über Celite abfiltriert und mit Methanol gewaschen (3 × 20 ml). Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 267–269 °C/0.3 mbar) unterworfen. Ausbeute: 79% (413 mg, 1.26 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:2.1:7.5:9.4); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): $\delta = 0.93$ – 1.04^A , 1.01 – 1.08^C , 1.08 – 1.19^B und 1.13 – 1.18^D (m, 2 H; SiCHHCH₂C), 1.29 – 1.42^B , 1.44 – $1.57^{A,D}$ und 1.67 – 1.74^C (m, 2 H; SiCH₂CHHC), 1.54 – 1.63^A , 1.55 – 1.62^C , 1.70 – 1.72^D und 1.63 – 1.72^B

(m, 2 H; SiCHHCH₂C), 1.94–2.05^A, 1.97–2.05^C, 1.98–2.08^B und 2.07–2.14^D (m, 2 H; SiCH₂CHHC), 2.62–2.71^B, 2.76–2.84^A; Signale für ^C und ^D nicht detektiert (m, 1 H; SiCH₂CH₂CH), 3.64^C und 3.72^{A,B,D} (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.485^B, 6.493^D, 6.537^C und 6.547^A (d, ³J_{HH}^A = ³J_{HH}^B = ³J_{HH}^C = ³J_{HH}^D = 8.3 Hz; 2 H; H-3/H-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.25–7.36^{A,B,C,D} (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.26–7.35^{A,B,C,D} (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.28^B, 7.335^C, 7.342^A und 7.35^D (t, ³J_{HH}^A = ³J_{HH}^B = ³J_{HH}^C = ³J_{HH}^D = 8.3 Hz, 1 H; H-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.46–7.50^{C,D}, 7.49–7.58^A und 7.64–7.72^B (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅); Signal für NH₂ nicht detektiert. — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:2.1:7.5:9.4); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): δ = 10.6^C, 11.1^D, 11.8^A und 12.1^B (SiCH₂CH₂C), 33.2^C, 34.0^D, 34.3^A und 35.1^B (SiCH₂CH₂C), 52.9^A und 53.6^B; Signale für ^C und ^D nicht detektiert (SiCH₂CH₂C), 55.4^C, 55.46^{A,D} und 55.51^B (C₆H₃(OCH₃)₂), 103.91^B, 103.94^A, 104.1^D und 104.2^C (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 110.2^C, 110.3^A, 110.5^D und 112.1^B (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 127.73^A, 127.77^C, 127.87^B und 127.90^D (C-3/C-5, C₆H₅), 128.8^{A,B,C,D} (C-4, C₆H₅), 132.3^B, 132.38^D, 132.44^A und 132.5^C (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 134.0^D, 134.2^C, 134.4^A und 134.7^B (C-2/C-6, C₆H₅), 138.3^B, 138.8^D, 139.1^C und 139.2^A (C-1, C₆H₅), 165.8^B, 166.1^D, 166.3^C und 166.4^A (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:2.1:7.5:9.4); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): δ = –16.3^B, –15.0^C, –14.9^A und –12.4^D.

HRMS (ESI) für [C₁₉H₂₅NO₂Si+H]⁺ Ber. 328.1727 m/z

Gef. 328.1727 m/z

(4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-yl)isopropylamin (22)

Zu einer Lösung von **17** (530 mg, 1.62 mmol) in Methanol (20 ml) wurde bei 20 °C in einer Portion eine frisch hergestellte Raney-Nickel-Suspension in Methanol [hergestellt aus Methanol (7 ml) und einer 50%igen (w/w) aktivierten Raney-Nickel-Suspension in Wasser (500 mg Suspension, 4.26 mmol Raney-Nickel), die mit Methanol (3 × 10 ml) gewaschen wurde] gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde in einer Portion Isopropylamin (674 mg, 11.4 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde im Autoklaven bei 100 °C unter Wasserstoffdruck (35 bar) für 27 h gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden die festen Bestandteile über Celite abfiltriert und mit Methanol gewaschen (3 × 20 ml). Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur:

273–275 °C/0.2 mbar) unterworfen. Ausbeute: 77% (462 mg, 1.25 mmol) eines farblosen Öls. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2 ; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.1:2.2:3.5); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben $^{\text{A}}$ bis $^{\text{D}}$ gekennzeichnet): $\delta = 0.98\text{--}1.04^{\text{C,D}}$ (m), 1.00^{B} (d, $^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 6.2$ Hz) und 1.02^{A} (d, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = 6.2$ Hz) (6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $0.98\text{--}1.06^{\text{A}}$, $1.00\text{--}1.08^{\text{C}}$, $1.07\text{--}1.16^{\text{B}}$ und $1.10\text{--}1.18^{\text{D}}$ (m, 2 H; $\text{SiCHHCH}_2\text{C}$), $1.47\text{--}1.56^{\text{A}}$, $1.53\text{--}1.61^{\text{C}}$, $1.59\text{--}1.67^{\text{B}}$ und $1.62\text{--}1.69^{\text{D}}$ (m, 2 H; $\text{SiCHHCH}_2\text{C}$), $1.26\text{--}1.37^{\text{B}}$, $1.47\text{--}1.57^{\text{D}}$, $1.48\text{--}1.60^{\text{A}}$ und $1.66\text{--}1.75^{\text{C}}$ (m, 2 H; SiCH_2CHHC), $1.92\text{--}2.01^{\text{A}}$, $1.96\text{--}2.05^{\text{C}}$, $2.04\text{--}2.13^{\text{B}}$, $2.07\text{--}2.14^{\text{D}}$ (m, 2 H; SiCH_2CHHC), $2.49\text{--}2.57^{\text{B,D}}$ und $2.64\text{--}2.71^{\text{A,C}}$ (m, 1 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), $2.89\text{--}2.98^{\text{C,D}}$ (m), 2.934^{B} (sept, $^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = 6.2$ Hz) und 2.938^{A} (sept, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = 6.2$ Hz) (1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.711^{A} , $3.714^{\text{C,D}}$ und 3.719^{B} (s, 6 H; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 6.480^{B} , 6.482^{D} , 6.52^{A} und 6.54^{C} (d, $^3J_{\text{HH}}^{\text{A}} = ^3J_{\text{HH}}^{\text{B}} = ^3J_{\text{HH}}^{\text{C}} = ^3J_{\text{HH}}^{\text{D}} = 8.3$ Hz, 2 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), $7.24\text{--}7.34^{\text{A,B,C,D}}$ (m, 2 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, C_6H_5), $7.24\text{--}7.36$ (m, 1 H; $H\text{-}4$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), $7.26\text{--}7.33^{\text{A,B,C,D}}$ (m, 1 H; $H\text{-}4$, C_6H_5), $7.51\text{--}7.57^{\text{A,C}}$ und $7.63\text{--}7.68^{\text{B,D}}$ (m, 2 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, C_6H_5); Signal für NH nicht detektiert. — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2 ; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.1:2.2:3.5); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben $^{\text{A}}$ bis $^{\text{D}}$ gekennzeichnet): $\delta = 10.5^{\text{C}}$, 11.0^{D} , 11.3^{A} und 12.1^{B} ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $23.4^{\text{A,B,C,D}}$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.0^{A} , 32.0^{B} , 33.1^{C} und 34.0^{D} ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $45.4^{\text{A,B,C,D}}$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), $55.0^{\text{A,C}}$ und $56.3^{\text{B,D}}$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), $55.5^{\text{A,B,C,D}}$ ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), $103.9^{\text{A,B,C,D}}$ ($\text{C}\text{-}3/\text{C}\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 110.2^{C} , 110.6^{A} , 111.6^{D} und 112.1^{B} ($\text{C}\text{-}1$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 127.75^{A} , 127.78^{C} , 127.8^{B} und 127.9^{D} ($\text{C}\text{-}3/\text{C}\text{-}5$, C_6H_5), 128.81^{B} , 128.83^{A} , 128.92^{C} und 128.93^{D} ($\text{C}\text{-}4$, C_6H_5), 132.3^{B} , $132.39^{\text{A,D}}$ und 132.5^{C} ($\text{C}\text{-}4$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 134.41^{A} , 134.42^{C} , 134.6^{D} und 134.7^{B} ($\text{C}\text{-}2/\text{C}\text{-}6$, C_6H_5), 138.1^{D} , 138.4^{B} , 138.7^{C} und 139.2^{A} ($\text{C}\text{-}1$, C_6H_5), 165.8^{B} , 166.0^{D} und $166.3^{\text{A,C}}$ ($\text{C}\text{-}2/\text{C}\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2 ; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.1:2.2:3.5); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben $^{\text{A}}$ bis $^{\text{D}}$ gekennzeichnet): $\delta = -16.2^{\text{D}}$, -15.2^{B} , -15.1^{C} und -14.2^{A} .

HRMS (ESI) für $[\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}+\text{H}]^+$ Ber. 370.2197 m/z

Gef. 370.2192 m/z

(4-Phenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-yl)amin (23)

Zu einer Lösung von **18** (1.52 g, 4.26 mmol) in Methanol (30 ml) wurde bei 20 °C in einer Portion eine frisch hergestellte Raney-Nickel-Suspension in Methanol [hergestellt aus Methanol (20 ml) und einer 50%igen (w/w) aktivierten Raney-Nickel-Suspension in Wasser (1.50 g Suspension, 12.8 mmol Raney-Nickel), die mit Methanol (3 × 20 ml) gewaschen

wurde] gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde eine 7.0 M Ammoniak-Lösung in Methanol (4.29 ml Lösung; 511 mg, 30.0 mmol Ammoniak) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde im Autoklaven bei 100 °C unter Wasserstoffdruck (100 bar) für 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden festen Bestandteile über Celite abfiltriert und mit Methanol gewaschen (3 × 30 ml). Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 248–250 °C/0.02 mbar) unterworfen. Ausbeute: 74% (1.13 g, 3.16 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.3:23:28); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): δ = 0.91–1.01^A, 0.99–1.06^C, 1.07–1.15^D und 1.07–1.16^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.47–1.55^C, 1.53–1.60^A, 1.59–1.66^D und 1.60–1.68^B (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.30–1.40^B, 1.33–1.43^D, 1.45–1.56^A und 1.58–1.68^C (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 1.95–2.03^C, 1.96–2.04^A, 1.98–2.06^B und 2.08–2.13^D (m, 2 H; SiCH₂CH₂C), 2.63–2.71^B und 2.75–2.83^A; Signale für ^C und ^D nicht detektiert (m, 1 H; SiCH₂CH₂CH), 3.715^B und 3.718^A; Signale für ^C und ^D nicht detektiert (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.79^B, 3.80^D, 3.82^C und 3.83^A (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.07^B, 6.08^D, 6.11^C und 6.13^A (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 7.26–7.31^{A,C} und 7.30–7.36^{B,D} (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.28–7.34^{A,B,C,D} (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.40–7.55^{A,C} und 7.65–7.70^{B,D} (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅); Signal für NH₂ nicht detektiert. — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.3:23:28); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): δ = 11.0^C, 11.7^D, 11.9^A und 12.1^B (SiCH₂CH₂C), 30.1^C, 31.1^D, 34.5^A und 35.2^B (SiCH₂CH₂C), 53.1^A und 53.6^B; Signale für ^C und ^D nicht detektiert (SiCH₂CH₂C), 55.4^{A,B,C,D} (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.45^{B,D} und 55.52^{A,C} (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.75^{B,D} und 90.79^{A,C} (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 101.5^A, 102.0^C, 103.3^D und 103.6^B (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 127.70^A, 127.72^C, 127.80^C und 127.82^B (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 128.71^B und 128.73^A; Signale für ^C und ^D nicht detektiert (*C*-4, C₆H₅), 134.35^A, 134.38^C, 134.59^D und 134.62^B (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 138.9^B und 139.7^A; Signale für ^C und ^D nicht detektiert (*C*-1, C₆H₅), 164.04^B, 164.04^D, 164.1^C und 164.2^A (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.75^B, 166.80^D, 167.2^C und 167.3^A (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.3:23:28); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): δ = -16.9^B, -15.7^D, -15.3^A und -14.8^C.

C ₂₀ H ₂₇ NO ₃ Si (357.52)	Ber.	C 67.19	H 7.61	N 3.92
	Gef.	C 67.17	H 7.65	N 3.89

Isopropyl(4-phenyl-4-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-silacyclohexan-1-yl)amin (24)

Zu einer Lösung von **18** (570 mg, 1.60 mmol) in Methanol (20 ml) wurde bei 20 °C in einer Portion eine frisch hergestellte Raney-Nickel-Suspension in Methanol [hergestellt aus Methanol (7 ml) und einer 50%igen (w/w) aktivierten Raney-Nickel-Suspension in Wasser (500 mg Suspension, 4.26 mmol Raney-Nickel), die mit Methanol (3 × 10 ml) gewaschen wurde] gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde bei 20 °C in einer Portion Isopropylamin (662 mg, 11.2 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde im Autoklaven bei 100 °C unter Wasserstoffdruck (50 bar) für 16 h gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden die festen Bestandteile über Celite abfiltriert und mit Methanol gewaschen (3 × 20 ml). Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 285–287 °C/0.5 mbar) unterworfen. Ausbeute: 81% (520 mg, 1.30 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.7:3.2:5.1); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): δ = 0.98–1.04^{C,D} (m), 1.00^B (d, ³J_{HH}^B = 6.2 Hz) und 1.02^A (d, ³J_{HH}^A = 6.2 Hz) (6 H; CH(CH₃)₂), 0.96–1.05^{A,C}, 1.06–1.15^B und 1.08–1.16^D (m, 2 H; SiCHHCH₂C), 1.45–1.53^A, 1.52–1.59^C, 1.57–1.65^B und 1.60–1.66^D (m, 2 H; SiCHHCH₂C), 1.26–1.36^B, 1.46–1.58^A, 1.48–1.58^D und 1.66–1.74^C (m, 2 H; SiCH₂CHHC), 1.92–2.01^A, 1.98–2.05^C, 2.04–2.11^B und 2.07–2.13^D (m, 2 H; SiCH₂CHHC), 2.49–2.57^{B,D} und 2.63–2.71^{A,C} (m, 1 H; SiCH₂CH₂CH), 2.89–2.98^{C,D} (m), 2.93^B (sept, ³J_{HH}^B = 6.2 Hz) und 2.94^A (sept, ³J_{HH}^A = 6.2 Hz) (1 H; CH(CH₃)₂), 3.71^{A,B}, 3.715^D und 3.717^C (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.792^B, 3.793^D, 3.820^A und 3.824^C (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.069^B, 6.070^D, 6.11^A und 6.12^C (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 7.26–7.35^{A,B,C,D} (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.28–7.34^{A,B,C,D} (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.51–7.59^{A,C} und 7.63–7.69^{B,D} (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅); Signal für NH nicht detektiert. — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.7:3.2:5.1); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): δ = 10.7^C, 11.1^D, 11.4^A und 12.2^B (SiCH₂CH₂C), 23.7^{A,B,C,D} (C(CH₃)₂), 31.17^A, 32.22^B, 33.24^C und 34.0^D (SiCH₂CH₂C), 45.3^{A,B,C,D} (C(CH₃)₂), 55.1^{A,C} und 56.3^{B,D} (SiCH₂CH₂C), 55.43^{A,C} und 55.47^{B,D} (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.53^{A,B,C,D} (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.76^D, 90.78^B und 90.80^{A,C} (C-3/C-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 101.5^C, 102.0^A, 103.1^D und 103.6^B (C-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 127.73^A, 127.75^C, 127.79^B und 127.9^D (C-3/C-5, C₆H₅), 128.68^B, 128.73^A, 128.81^D und 128.82^C (C-4, C₆H₅), 134.4^{A,C}, 134.58^D und 134.56^B (C-2/C-6, C₆H₅), 138.6^D, 139.0^B, 139.2^C und 139.7^A (C-1, C₆H₅),

164.0^B, 164.12^D, 164.14^A und 164.2^C (C-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.80^B, 166.81^D, 167.24^A und 167.25^C (C-2/C-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂; Daten für vier Isomere (Molverhältnis 1:1.7:3.2:5.1); die Resonanzsignale der vier Isomere sind nach absteigender Häufigkeit mit den Buchstaben ^A bis ^D gekennzeichnet): $\delta = -16.7^{\text{D}}$, -15.7^{B} , -15.5^{C} und -14.6^{A} .

HRMS (ESI) für [C₂₃H₃₃NO₃Si+H]⁺ Ber. 400.2303 *m/z*
 Gef. 400.2303 *m/z*

4-Chlor-4-phenyl-4-silacyclohexan-1-on (25)

Methode A:

Zu einer Lösung von **16** (40.0 mg, 135 μmol) in Dichlormethan (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion eine 2.0 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (4.05 ml, 8.10 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 60 h bei 20 °C gerührt, bis die Abspaltung der MOP-Schutzgruppe vollständig war (GC-MS-Kontrolle). Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch NMR-spektroskopische Analyse in Lösung als Mischung von **25** und Methoxybenzol identifiziert (siehe Anhang B). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.47\text{--}1.60$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 2.58–2.68 und 2.76–2.85 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.79 (s, 0.75 H; C₆H₅OCH₃), 6.87–6.92 (m, 0.50 H; H-2/H-6, C₆H₅OCH₃), 6.91–6.96 (m, 0.25 H; H-4, C₆H₅OCH₃), 7.25–7.31 (m, 0.50 H; H-3/H-5, C₆H₅OCH₃), 7.43–7.49 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.49–7.54 (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.65–7.70 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 13.3$ (SiCH₂CH₂C), 37.5 (SiCH₂CH₂C), 55.4 (C₆H₅OCH₃), 114.1 (C-2/C-6, C₆H₅OCH₃), 120.9 (C-4, C₆H₅OCH₃), 128.7 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.7 (C-3/C-5, C₆H₅OCH₃), 131.5 (C-4, C₆H₅), 132.9 (C-1, C₆H₅), 133.8 (C-2/C-6, C₆H₅), 160.0 (C-1, C₆H₅OCH₃), 211.8 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 15.2$.

Methode B:

Zu einer Lösung von **17** (85.0 mg, 260 μmol) in Dichlormethan (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion eine 2.0 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (650 μl , 1.30 mmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 20 °C gerührt, bis die Abspaltung der DMOP-Schutzgruppe vollständig war (GC-MS-Kontrolle). Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch NMR-spektroskopische Analyse in Lösung als äquimolare Mischung von **25** und 1,3-Dimethoxybenzol identifiziert (siehe Anhang B). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.47\text{--}1.60$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 2.58–2.68 und 2.76–2.85 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.78

(s, 6 H; C₆H₄(OCH₃)₂), 6.45–6.48 (m, 1 H; H-2, C₆H₄(OCH₃)₂), 6.48–6.52 (m, 2 H; H-4/H-6, C₆H₄(OCH₃)₂), 7.15–7.21 (m, 1 H; H-5, C₆H₄(OCH₃)₂), 7.44–7.50 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.50–7.55 (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.67–7.71 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.3 (SiCH₂CH₂C), 37.5 (SiCH₂CH₂C), 55.6 (C₆H₄(OCH₃)₂), 100.7 (C-2, C₆H₄(OCH₃)₂), 106.4 (C-4/C-6, C₆H₄(OCH₃)₂), 128.8 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.2 (C-5, C₆H₄(OCH₃)₂), 131.5 (C-4, C₆H₅), 132.9 (C-1, C₆H₅), 133.9 (C-2/C-6, C₆H₅), 161.3 (C-1/C-3, C₆H₄(OCH₃)₂), 211.7 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.2.

Methode C:

Zu einer Lösung von **18** (50.0 mg, 140 μmol) in Dichlormethan (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion eine 2.0 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (70.0 μl, 140 μmol HCl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min bei 20 °C gerührt, bis die Abspaltung der TMOP-Schutzgruppe vollständig war (GC-MS-Kontrolle). Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch NMR-spektroskopische Analyse in Lösung als äquimolare Mischung von **25** und 1,3,5-Trimethoxybenzol identifiziert (siehe Anhang B). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.47–1.60 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 2.58–2.68 und 2.76–2.85 (m, 4 H; SiCH₂CH₂C), 3.75 (s, 9 H; C₆H₃(OCH₃)₃), 6.08 (s, 3 H; H-2/H-4/H-6, C₆H₃(OCH₃)₃), 7.44–7.50 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.50–7.55 (m, 1 H; H-4, C₆H₅), 7.67–7.71 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.3 (SiCH₂CH₂C), 37.5 (SiCH₂CH₂C), 55.6 (C₆H₃(OCH₃)₃), 93.1 (C-2/C-4/C-6, C₆H₃(OCH₃)₃), 128.8 (C-3/C-5, C₆H₅), 131.5 (C-4, C₆H₅), 132.9 (C-1, C₆H₅), 133.9 (C-2/C-6, C₆H₅), 162.0 (C-1/C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₃), 211.8 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.2.

4,4-Diphenyl-4-silatetrahydropyran (28)

Methode A:

Zu einer Lösung von **60** (500 mg, 1.84 mmol) in *N,N*-Diisopropylethylamin (3 ml) wurde bei 120 °C innerhalb von 1 h unter Rühren Methansulfonylchlorid (210 mg, 1.83 mmol) getropft und das resultierende Gemisch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [15:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 18% (85.0 mg, 334 μmol) eines farblosen Öls, das innerhalb eines Tages bei 20 °C zu einem farblosen kristallinen Feststoff erstarrte. — Smp. 46 °C. —

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.39\text{--}1.44$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $3.90\text{--}3.96$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $7.35\text{--}7.42$ (m, 4 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, C_6H_5), $7.37\text{--}7.44$ (m, 2 H; $H\text{-}4$, C_6H_5), $7.54\text{--}7.59$ (m, 2 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 13.6$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 128.4 ($C\text{-}3/C\text{-}5$, C_6H_5), 129.9 ($C\text{-}4$, C_6H_5), 134.9 ($C\text{-}2/C\text{-}6$, C_6H_5), 135.8 ($C\text{-}1$, C_6H_5). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -17.6$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (254.40)	Ber.	C 75.54	H 7.13
	Gef.	C 75.57	H 7.24

Methode B:

Zu einer Lösung von **60** (2.50 g, 9.18 mmol) in 2,6-Dimethylpyridin (11 ml) wurde bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 2.5 h Methansulfonylchlorid (1.05 g, 9.17 mmol) getropft und das resultierende Gemisch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [15:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.005 mbar, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 46% (1.08 g, 4.25 mmol) eines farblosen Öls, das innerhalb eines Tages bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem farblosen kristallinen Feststoff erstarrte. — Smp. $46\text{ }^\circ\text{C}$. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „*Methode A*“ angegebenen Werten überein.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (254.40)	Ber.	C 75.54	H 7.13
	Gef.	C 75.59	H 7.24

4-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-4-silatetrahydropyran (29)

Zu einer Lösung von **72** (1.50 g, 6.24 mmol) in 2,6-Dimethylpyridin (8 ml) wurde bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 1.5 h Methansulfonylchlorid (715 mg, 6.24 mmol) getropft und das resultierende Gemisch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin [20:1:1 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.001 mbar, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h) getrocknet. Ausbeute: 15% (206 mg, 926 μmol) eines farblosen Öls. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.33$ (s, 3 H; SiCH_3), $0.93\text{--}1.00$ und $1.11\text{--}1.19$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $3.78\text{--}3.96$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.81 (s, 3 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), $6.91\text{--}6.95$ (m, 2 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), $7.47\text{--}7.50$ (m, 2 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz,

CD₂Cl₂): $\delta = -3.7$ (SiCH₃), 15.2 (SiCH₂CH₂O), 55.3 (C₆H₄OCH₃), 68.3 (SiCH₂CH₂O), 114.0 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 128.5 (C-1, C₆H₄OCH₃), 135.5 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 161.1 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -13.7$.

C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si (222.36)	Ber.	C 64.82	H 8.16
	Gef.	C 64.51	H 8.16

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-methyl-4-silatetrahydropyran (30)

Zu einer Lösung von **93** (2.00 g, 7.40 mmol) in 2,6-Dimethylpyridin (10 ml) wurde bei 120 °C unter Rühren innerhalb von 2.5 h Methansulfonylchlorid (848 mg, 7.40 mmol) getropft und das resultierende Gemisch weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin [20:1:1 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 14% (265 mg, 1.05 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.31$ (s, 3 H; SiCH₃), 0.99–1.06 und 1.28–1.36 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 3.74 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 3.74–3.81 und 3.91–3.98 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 6.51 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H; H-3/H-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.30 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H; H-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -2.9$ (SiCH₃), 17.7 (SiCH₂CH₂C), 55.5 (C₆H₄OCH₃), 68.6 (SiCH₂CH₂C), 103.8 (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 112.2 (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 132.2 (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 165.9 (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -14.7$.

C ₁₃ H ₂₀ O ₃ Si (252.39)	Ber.	C 61.87	H 7.99
	Gef.	C 62.02	H 8.24

4-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-4-silatetrahydropyran (32)

Zu einer Lösung von **95** (2.50 g, 8.27 mmol) in 2,6-Dimethylpyridin (10 ml) wurde bei 120 °C unter Rühren innerhalb von 2.5 h Methansulfonylchlorid (947 mg, 8.27 mmol) getropft und das resultierende Gemisch weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin [20:1:1 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 14% (325 mg,

1.14 mmol) eines farblosen Öls, das innerhalb eines Tages bei 20 °C zu einem farblosen kristallinen Feststoff erstarrte. — Smp. 52 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.3); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch ^A, die des Nebenisomers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 1.36\text{--}1.42^{\text{A}}$ und $1.78\text{--}1.85^{\text{B}}$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), $3.63\text{--}3.69^{\text{B}}$ und $3.90\text{--}3.96^{\text{A}}$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 3.81^{A} und 3.83^{B} (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), $6.93\text{--}6.99^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), $7.36\text{--}7.46^{\text{A,B}}$ (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), $7.38\text{--}7.48^{\text{A,B}}$ (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), $7.42\text{--}7.47^{\text{B}}$ und $7.47\text{--}7.51^{\text{A}}$ (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), $7.49\text{--}7.53^{\text{B}}$ und $7.54\text{--}7.58^{\text{A}}$ (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.3); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch ^A, die des Nebenisomers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = 13.9^{\text{A}}$ und 19.9^{B} (SiCH₂CH₂O), 55.37^{A} und 55.43^{B} (C₆H₄OCH₃), 42.9^{B} und 68.2^{A} (SiCH₂CH₂O), 114.2^{A} und 114.4^{B} (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 123.4^{B} und 126.3^{A} (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 128.4^{A} und 128.6^{B} (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 129.8^{A} und 130.4^{B} (*C*-4, C₆H₅), 133.5^{B} und 136.2^{A} (*C*-1, C₆H₅), 134.9^{A} und 135.0^{B} (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 136.4^{A} und 136.6^{B} (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 161.3^{A} und 161.7^{B} (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂; Daten für zwei Konformere (Molverhältnis 1:1.3); die Resonanzsignale des Hauptisomers sind durch ^A, die des Nebenisomers durch ^B gekennzeichnet): $\delta = -17.9^{\text{A}}$ und -10.8^{B} .

C ₁₇ H ₂₀ O ₂ Si (284.43)	Ber.	C 71.79	H 7.09
	Gef.	C 71.69	H 7.39

4-(2,6-Dimethoxyphenyl)-4-phenyl-4-silatetrahydropyran (33)

Zu einer Lösung von **96** (2.50 g, 7.52 mmol) in 2,6-Dimethylpyridin (9 ml) wurde bei 120 °C unter Rühren innerhalb von 2.5 h Methansulfonylchlorid (862 mg, 7.52 mmol) getropft und das resultierende Gemisch weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin [50:1:2 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der feste Rückstand wurde aus Diethylether kristallisiert (langsameres Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 23% (541 mg, 1.72 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 71 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.43\text{--}1.59$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 3.73 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 3.73–3.81 und 3.99–4.07 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 6.53 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.33 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.31–7.35 (m, 2 H; *C*-3/*C*-5, C₆H₅), 7.32–7.35

(m, 1 H; C-4, C₆H₅), 7.62–7.66 (m, 2 H; C-2/C-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 16.6 (SiCH₂CH₂O), 55.5 (C₆H₃(OCH₃)₂), 68.6 (SiCH₂CH₂O), 104.0 (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 110.8 (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 128.0 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.1 (C-4, C₆H₅), 132.7 (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 134.6 (C-2/C-6, C₆H₅), 138.1 (C-1, C₆H₅), 166.0 (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –19.8.

C ₁₈ H ₂₂ O ₃ Si (314.46)	Ber.	C 68.75	H 7.05
	Gef.	C 68.67	H 7.19

Dichlordiphenylsilan (35)

Verbindung **35** war kommerziell erhältlich und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

Diphenyldivinylsilan (36)

Die Darstellung von **36** erfolgte gemäß Lit. [60] ausgehend von **35**. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Dichlordivinylsilan (37)

Die Darstellung von **37** erfolgte gemäß Lit. [61] ausgehend von **36**. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

1-Brommagneso-2-(3-brommagnesiopropyl)benzol (38)

Siehe Synthesevorschrift von **39**.

1,1-Divinyl-1-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (39)

Zu einer Lösung von **37** (1.03 g, 6.73 mmol) in Tetrahydrofuran (15 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 30 min eine aus 1-Brom-2-(3-brompropyl)benzol^[62] (1.91 g, 6.87 mmol), Magnesium (690 mg, 28.4 mmol) und Tetrahydrofuran (40 ml) frisch hergestellte 1-Brommagneso-2-(3-brommagnesiopropyl)benzol-Lösung^[63] getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit Wasser (30 ml) und Diethylether (50 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan als Eluens gereinigt. Die

relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 12 h). Ausbeute: 42% (560 mg, 2.80 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.05–1.09 (m, 2 H; *H*-2, Naph'), 1.94–2.01 (m, 2 H; *H*-3, Naph'), 2.78–2.82 (m, 2 H; *H*-4, Naph'), 5.79 (δ_A), 6.11 (δ_M) und 6.29 (δ_X) (6 H; SiCH_X=CH_ACH_M, ³J_{AX} = 20.2 Hz, ²J_{AM} = 3.8 Hz, ³J_{MX} = 14.6 Hz), 7.12–7.15 (m, 1 H; *H*-5, Naph'), 7.16–7.20 (m, 1 H; *H*-7, Naph'), 7.25–7.29 (m, 1 H; *H*-6, Naph'), 7.42–7.45 (m, 1 H; *H*-8, Naph'). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.2 (*C*-2, Naph'), 22.5 (*C*-3, Naph'), 35.5 (*C*-4, Naph'), 125.6 (*C*-7, Naph'), 129.1 (*C*-5, Naph'), 129.5 (*C*-6, Naph'), 131.5 (*C*-8a, Naph'), 134.5 (SiCH=CH₂), 135.7 (*C*-8, Naph'), 136.2 (SiCH=CH₂), 149.6 (*C*-4a, Naph'). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -24.7.

C ₁₃ H ₁₆ Si (200.36)	Ber.	C 77.93	H 8.05
	Gef.	C 77.65	H 7.88

1,1-Bis(2-hydroxyethyl)-1-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (40)

Zu einer Lösung von **39** (500 mg, 2.50 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (670 mg, 2.75 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben und das Reaktionsgemisch 18 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren sequentiell mit Wasser (1 ml) und einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (2 ml, 6.00 mmol Natriumhydroxid) versetzt und das resultierende Gemisch 20 min bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt, und eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (2 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (15 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 130 °C/0.03 mbar) entfernt und das verbleibende Produkt durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat/Ethanol [5:2:1 (v/v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 8 h). Ausbeute 76% (446 mg, 1.89 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 63 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.95–0.99

(m, 2 H; *H*-2, Naph'), 1.18–1.21 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 1.80 (s, 2 H; OH), 1.87–1.94 (m, 2 H; *H*-3, Naph'), 2.72–2.76 (m, 2 H; *H*-4, Naph'), 3.67–3.80 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 7.08–7.12 (m, 1 H; *H*-5, Naph'), 7.15–7.20 (m, 1 H; *H*-7, Naph'), 7.22–7.26 (m, 1 H; *H*-6, Naph'), 7.44–7.48 (m, 1 H; *H*-8, Naph'). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.3 (*C*-2, Naph'), 19.1 (SiCH₂CH₂O), 21.8 (*C*-3, Naph'), 34.5 (*C*-4, Naph'), 58.7 (SiCH₂CH₂O), 124.6 (*C*-7, Naph'), 128.0 (*C*-5, Naph'), 128.2 (*C*-6, Naph'), 131.7 (*C*-8a, Naph'), 133.6 (*C*-8, Naph'), 148.4 (*C*-4a, Naph'). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –12.6.

C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si (236.39)	Ber.	C 66.05	H 8.53
	Gef.	C 66.03	H 8.57

1,1-Bis(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)-1-sila-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (41)

Zu einer Lösung von **40** (300 mg, 1.27 mmol) und Triethylamin (385 mg, 3.80 mmol) in Dichlormethan (10 ml) wurde bei –30 °C unter Rühren innerhalb von 30 min Methansulfonylchlorid (320 mg, 2.79 mmol) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 10 min bei –30 °C gerührt, innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt und weitere 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit *n*-Pentan (10 ml) versetzt, der angefallene Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether (2 × 10 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 2 h). Ausbeute 52% (Rohprodukt; 260 mg, 662 μmol) eines leicht gelblichen Öls. Alle Versuche, Verbindung **41** durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel bzw. durch Kristallisation zu reinigen, scheiterten aufgrund ihrer Instabilität. Das Produkt **41** konnte lediglich durch NMR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert werden und zeigte bei vorsichtiger Reaktionsführung bei einer Temperatur von –30 °C auch als Rohprodukt eine sehr hohe Reinheit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.94–0.99 (m, 2 H; *H*-2, Naph'), 1.34–1.40 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 1.81–1.88 (m, 2 H; *H*-3, Naph'), 2.66–2.71 (m, 2 H; *H*-4, Naph'), 2.81 (s, 6 H; SCH₃), 4.15–4.29 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 7.12–7.16 (m, 1 H; *H*-5, Naph'), 7.20–7.25 (m, 1 H; *H*-7, Naph'), 7.27–7.32 (m, 1 H; *H*-6, Naph'), 7.40–7.44 (m, 1 H; *H*-8, Naph'). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.9 (*C*-2, Naph'), 16.6 (SiCH₂CH₂O), 22.7 (*C*-3, Naph'), 35.2 (*C*-4, Naph'), 37.6 (SCH₃), 68.7 (SiCH₂CH₂O), 126.1 (*C*-7, Naph'), 129.5 (*C*-5, Naph'), 129.8 (*C*-8a, Naph'), 130.2 (*C*-6, Naph'), 134.4 (*C*-8, Naph'), 149.8 (*C*-4a, Naph'). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –12.6.

C₁₅H₂₄O₆S₂Si (392.57).

Tetramethoxysilan (42)

Verbindung **42** war kommerziell erhältlich und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)dimethoxysilan (43)

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (58.0 g, 345 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (41.9 g, 361 mmol) und *n*-Hexan (200 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (144 ml Lösung; 23.1 g, 361 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **42** (25.0 g, 164 mmol) in Diethylether (150 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (5 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Diethylether kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und im Vakuum getrocknet (20 °C, 0.005 mbar, 6 h). Ausbeute: 82% (57.2 g, 135 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 106 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.54 (s, 6 H; SiOCH₃), 3.60 (s, 12 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.79 (s, 6 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.05 (s, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 50.9 (SiOCH₃), 55.5 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.9 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 91.0 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 105.4 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 163.6 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.6 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -31.7.

C ₂₀ H ₂₈ O ₈ Si (424.52)	Ber.	C 56.59	H 6.65
	Gef.	C 56.55	H 6.68

*Bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)divinylsilan (44)**Methode A:*

Zu einer Lösung von **43** (57.0 g, 134 mmol) in Tetrahydrofuran (300 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 2 h eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (d = 0.97 g ml⁻¹, 168 ml Lösung; 24.5 g, 282 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (150 ml) versetzt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (5 × 100 ml) gewaschen und verworfen.

Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Diethylether kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und im Vakuum getrocknet (20 °C, 0.005 mbar, 6 h). Ausbeute: 70% (39.2 g, 94.1 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 98 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.59 (s, 12 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.79 (s, 6 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 5.47 (δ_A), 5.85 (δ_M) und 6.73 (δ_X) (6 H; CH_X=CH_AH_M, ³J_{AX} = 20.3 Hz, ²J_{AM} = 4.1 Hz, ³J_{MX} = 14.3 Hz), 6.07 (s, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 55.4 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.7 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 91.3 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 105.5 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 128.9 (SiCH=CH₂), 140.2 (SiCH=CH₂), 163.3 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.4 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -29.8.

C ₂₂ H ₂₈ O ₆ Si (416.55)	Ber.	C 63.44	H 6.78
	Gef.	C 63.46	H 6.91

Methode B:

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (51.3 g, 305 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (37.0 g, 318 mmol) und *n*-Hexan (170 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (128 ml Lösung; 20.5 g, 320 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **42** (22.1 g, 145 mmol) in Diethylether (120 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde zu diesem Reaktionsgemisch bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (d = 0.97 g ml⁻¹, 182 ml Lösung; 26.5 g, 305 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (100 ml) versetzt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (5 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Diethylether kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und im Vakuum getrocknet (20 °C, 0.005 mbar, 6 h). Ausbeute: 74% (45.0 g, 108 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die spektroskopischen Daten stimmten mit den unter „*Methode A*“ angegebenen Werten überein.

C ₂₂ H ₂₈ O ₆ Si (416.55)	Ber.	C 63.44	H 6.78
	Gef.	C 63.79	H 6.77

Bis(4-chlorphenyl)dimethoxysilan (45)

Die Darstellung von **45** erfolgte gemäß Lit. [3] ausgehend von **42**. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Bis(4-chlorphenyl)divinylsilan (46)

Die Darstellung von **46** erfolgte gemäß Lit. [3] ausgehend von **45**. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Bis(4-chlorphenyl)bis(2-hydroxyethyl)silan (47)

Die Darstellung von **47** erfolgte gemäß Lit. [19] ausgehend von **46**. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Bis(4-chlorphenyl)bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (48)

Die Darstellung von **48** erfolgte gemäß Lit. [19] ausgehend von **47**. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

*1-Benzyl-4,4-bis(4-chlorphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (49·HCl)**Methode A:*

Die Darstellung von **49·HCl** erfolgte gemäß Lit. [19] ausgehend von **48**. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Methode B:

Zu einer Lösung von **47** (17.8 g, 52.2 mmol) und Triethylamin (15.9 g, 157 mmol) in Dichlormethan (370 ml) wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 30 min Methansulfonylchlorid (13.2 g, 115 mmol) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, innerhalb von 30 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit *n*-Pentan (300 ml) versetzt, der angefallene Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether ($3 \times 50\text{ ml}$) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde im Vakuum (0.01 mbar , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h) getrocknet. Das farblose hochviskose Rohprodukt Bis(4-chlorphenyl)-bis((2-methylsulfonyloxy)ethyl)silan (**50**) wurde ohne weitere Reinigung in Acetonitril (150 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren nacheinander jeweils in einer Portion mit Triethylamin (13.2 g, 130 mmol) und Benzylamin (55.9 g,

522 mmol) versetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit Wasser (300 ml) und Diethylether (300 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Überschüssiges Benzylamin wurde mittels Kugelrohrdestillation (130 °C/0.01 mbar) entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in Diethylether (160 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 20 min mit einer 2.0 M Chlorwasserstoff-Lösung in Diethylether (27.5 ml, 55.0 mmol HCl) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C und weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde aus Isopropanol kristallisiert (langsames Abkühlen einer siedenden Lösung auf 20 °C) und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 77% (18.1 g, 40.3 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „*Methode A*“ angegebenen Werten überein.

C ₂₃ H ₂₄ Cl ₃ NSi (448.89)	Ber.	C 61.54	H 5.39	N 3.12
	Gef.	C 61.63	H 5.52	N 3.17

Bis(4-chlorphenyl)bis((2-methylsulfonyloxy)ethyl)silan (50)

Siehe Synthesevorschrift von **49**·HCl.

4,4-Bis(4-chlorphenyl)-4-silapiperidiniumchlorid (51·HCl)

Die Darstellung von **51**·HCl erfolgte in Anlehnung an Lit. [83] ausgehend von **49**·HCl. Die Vorgehensweise unterschied sich lediglich in der Wahl der Kristallisationsmethode.

Zu einer Suspension von **49**·HCl (4.50 g, 10.0 mmol) in Diethylether (90 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren eine 2 M wässrige Natriumcarbonat-Lösung (25.0 ml, 50.0 mmol Na₂CO₃) gegeben und das Reaktionsgemisch 30 min bei 20 °C gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 1-Benzyl-4,4-bis(4-chlorphenyl)-4-silapiperidin (**49**) (4.01 g, 9.72 mmol) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 97%. Verbindung **49** (4.01 g, 9.72 mmol) wurde anschließend ohne weitere Reinigung in Dichlormethan (80 ml) gelöst und zu dieser Lösung wurde bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 30 min Chlorameisensäure-1-chlorethylester (1.43 g, 10.0 mmol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C weitere

16 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der hochviskose Rückstand in Methanol (40 ml) gelöst und die erhaltene Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und das Gemisch 16 h bei dieser Temperatur ungestört aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, aus Methanol kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 84% (in Bezug auf **49**·HCl; 3.02 g, 8.42 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. $260\text{--}261\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.67\text{--}1.74$ (m, 4 H; SiCH_2CH_2), $3.35\text{--}3.44$ (m, 4 H; SiCH_2CH_2), $7.34\text{--}7.38$ (m, 4 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), $7.42\text{--}7.46$ (m, 4 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 9.7 (br. s, 2 H; NH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.9$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 44.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 128.9 ($C\text{-}3/C\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 129.7 ($C\text{-}1$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 135.9 ($C\text{-}2/C\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 137.2 ($C\text{-}4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -16.2$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NSi}$ (358.77)	Ber.	C 53.57	H 5.06	N 3.90
	Gef.	C 53.41	H 5.39	N 4.00

1H-Indol-3-carbonsäure (52)

Verbindung **52** war kommerziell erhältlich und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1-[Bis(dimethylamino)methylen]-1H-1,2,3-benzotriazol-1-ium-3-oxid-tetrafluoroborat (TBTU, 53)

Verbindung **53** war kommerziell erhältlich und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4,4-Bis(4-chlorphenyl)-1-((1H-indol-3-yl)carbonyl)-4-silapiperidin (54)

Zu einer Lösung von **52** (315 mg, 1.95 mmol) und *N,N*-Diisopropylethylamin (1.00 g, 7.73 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion TBTU (690 mg, 2.15 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion mit **51**·HCl (700 mg, 1.95 mmol) versetzt und das resultierende Gemisch weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (15 ml) und Diethylether (20 ml) versetzt, die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3×10 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (10 ml) gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol [10:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen

(DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das hochviskose farblose Rohprodukt wurde in Ethylacetat (5 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 30 min ungestört aufbewahrt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde durch Filtration isoliert, mit gekühltem Ethylacetat ($2 \times 2\text{ ml}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) gewaschen, anschließend aus Ethylacetat kristallisiert (langsam Abkühlen einer bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesättigten Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum (0.005 mbar , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 74% (669 mg, 1.49 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. $214\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.29\text{--}1.46$ (m, 4 H; SiCH_2CH_2), $3.88\text{--}4.00$ (m, 4 H; SiCH_2CH_2), $7.11\text{--}7.16$ (m, 1 H; $H\text{-}5$, Ind (=1*H*-Indol)), $7.12\text{--}7.17$ (m, 1 H; $H\text{-}6$, Ind), $7.26\text{--}7.29$ (m, 1 H; $H\text{-}2$, Ind), $7.29\text{--}7.33$ (m, 1 H; $H\text{-}7$, Ind), $7.37\text{--}7.41$ (m, 4 H; $H\text{-}3/H\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), $7.45\text{--}7.49$ (m, 4 H; $H\text{-}2/H\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), $7.67\text{--}7.72$ (m, 1 H; $H\text{-}4$, Ind), 9.6 (br. s, 1 H; NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 12.4$ (SiCH_2CH_2), 44.8 (SiCH_2CH_2), 111.6 ($C\text{-}3$, Ind), 112.0 ($C\text{-}7$, Ind), 120.6 ($C\text{-}4$, Ind), 121.1 ($C\text{-}5$, Ind), 122.8 ($C\text{-}6$, Ind), 126.3 ($C\text{-}3a$, Ind), 126.5 ($C\text{-}2$, Ind), 128.8 ($C\text{-}3/C\text{-}5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 133.2 ($C\text{-}1$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 136.1 ($C\text{-}7a$, Ind), 136.3 ($C\text{-}2/C\text{-}6$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 136.6 ($C\text{-}4$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 167.3 (NC=O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -13.3$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OSi}$ (465.45)	Ber.	C 64.51	H 4.76	N 6.02
	Gef.	C 64.47	H 4.77	N 6.08

4,4-Bis(4-chlorphenyl)-1-((1*H*-indol-3-yl)methyl)-4-silapiperidin (**55**)

Zu einer Lösung von **54** (671 mg, 1.44 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion eine 1.0 M Boran-Lösung in Tetrahydrofuran (14.5 ml Lösung; 200 mg, 14.5 mmol BH_3) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, und anschließend wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 30 min Wasser (20 ml) zugetropft. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether ($3 \times 20\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [3:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 50% (327 mg, 724 μmol) eines farblosen Öls, das bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb eines Tages zu einem farblosen kristallinen Feststoff erstarrte. — Smp. $141\text{--}142\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.23\text{--}1.30$ (m, 2 H; SiCHHCH_2), $1.99\text{--}2.09$ (m, 2 H; SiCHHCH_2), $2.81\text{--}2.90$ (m, 2 H; SiCH_2CHH), $3.28\text{--}3.37$ (m, 2 H; SiCH_2CHH), 4.26 (s, 2 H; NCH_2C), $7.13\text{--}7.18$ (m, 1 H;

H-5, Ind), 7.18–7.23 (m, 1 H; *H*-6, Ind), 7.26–7.29 (m, 1 H; *H*-2, Ind), 7.30–7.35 (m, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄Cl), 7.38–7.42 und 7.44–7.48 (m, 4 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄Cl), 7.39–7.43 (m, 1 H; *H*-7, Ind), 7.61–7.65 (m, 1 H; *H*-4, Ind), 8.5 (br. s, 1 H; NH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.8 (SiCH₂CH₂), 56.1 (SiCH₂CH₂), 61.7 (NCH₂C), 105.9 (*C*-3, Ind), 111.8 (*C*-7, Ind), 119.2 (*C*-4, Ind), 120.7 (*C*-5, Ind), 122.6 (*C*-6, Ind), 128.0 (*C*-2, Ind), 128.5 und 128.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄Cl), 128.9 (*C*-3a, Ind), 132.1 und 133.6 (*C*-1, C₆H₄Cl), 136.1 (*C*-7a, Ind), 136.3 und 136.47 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄Cl), 136.50 und 136.53 (*C*-4, C₆H₄Cl). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –19.0.

C ₂₅ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ Si (451.47)	Ber.	C 66.51	H 5.36	N 6.20
	Gef.	C 66.12	H 5.70	N 6.16

Bis(2-hydroxyethyl)diphenylsilan (**60**)

Diese Verbindung wurde bereits in Lit. [71] beschrieben, jedoch fehlten sowohl eine detaillierte experimentelle Vorschrift sowie die vollständige Angabe von analytischen Daten, weshalb diese nun an dieser Stelle aufgeführt sind.

Zu einer Lösung von **36** (20.1 g, 85.0 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (22.8 g, 93.4 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren sequentiell mit Wasser (25 ml) und einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (65 ml, 195 mmol NaOH) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (71 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (4 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C/0.01 mbar) entfernt, der Rückstand aus *n*-Hexan/Ethylacetat/Ethanol [5:2:1 (v/v/v)] kristallisiert (langsameres Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 81% (18.8 g, 69.0 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 83 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.52–1.58 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 2.33 (br. s, 2 H; OH), 3.74–3.80 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 7.33–7.41 (m, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.35–7.43 (m, 2 H; *H*-4, C₆H₅), 7.50–7.55 (m, 4 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.3 (SiCH₂CH₂), 59.5

(SiCH₂CH₂), 128.3 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.8 (C-4, C₆H₅), 135.0 (C-2/C-6, C₆H₅), 135.7 (C-1, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -10.3$.

C ₁₆ H ₂₀ O ₂ Si (272.42)	Ber.	C 70.54	H 7.40
	Gef.	C 70.56	H 7.76

Bis(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (61)

Zu einer Lösung von **60** (5.00 g, 18.4 mmol) und Triethylamin (3.92 g, 38.7 mmol) in Dichlormethan (100 ml) wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 45 min Methansulfonylchlorid (4.42 g, 38.6 mmol) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend innerhalb von 30 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und weitere 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit *n*-Pentan (90 ml) versetzt, der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3×20 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 68% (5.38 g, 12.6 mmol) eines farblosen Öls, das bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb eines Tags zu einem farblosen kristallinen Feststoff erstarrte. — Smp $83\text{ }^{\circ}\text{C}$. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.77\text{--}1.84$ (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 2.88 (s, 6 H; SCH₃), 4.31–4.37 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 7.40–7.48 (m, 4 H; H-3/H-5, C₆H₅), 7.43–7.50 (m, 2 H; H-4, C₆H₅), 7.51–7.56 (m, 4 H; H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 15.3$ (SiCH₂CH₂), 37.7 (SCH₃), 68.4 (SiCH₂CH₂), 128.8 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.7 (C-4, C₆H₅), 132.8 (C-1, C₆H₅), 135.0 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -11.0$.

C ₁₈ H ₂₄ O ₆ S ₂ Si (428.60)	Ber.	C 50.44	H 5.64	S 14.96
	Gef.	C 50.51	H 5.81	S 15.23

Bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (62)

Diese Verbindung wurde bereits in Lit. [71] beschrieben, jedoch fehlten sowohl eine detaillierte experimentelle Vorschrift sowie die vollständige Angabe von analytischen Daten, weshalb diese nun an dieser Stelle aufgeführt sind.

Zu einer Lösung von **60** (2.00 g, 7.34 mmol) und Triethylamin (1.63 g, 16.1 mmol) in Dichlormethan (50 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion *p*-Toluolsulfon-

säurechlorid (3.07 g, 16.1 mmol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung 16 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit Wasser (30 ml) und Diethylether (40 ml) versetzt, die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [2:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 1 h) getrocknet. Ausbeute: 55% (2.33 g, 4.01 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.54–1.61 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 2.44 (s, 6 H; SC₆H₄CH₃), 4.05–4.11 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 7.30–7.34 (m, 4 H; *H*-3/*H*-5, SC₆H₄C), 7.31–7.35 (m, 4 H; *H* 2/*H*-6, C₆H₅), 7.31–7.36 (m, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.40–7.45 (m, 2 H; *H*-4, C₆H₅), 7.64–7.68 (m, 4 H; *H*-2/*H*-6, SC₆H₄C). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.0 (SiCH₂CH₂), 21.7 (SC₆H₄CH₃), 68.7 (SiCH₂CH₂), 128.0 (*C*-2/*C*-6, SC₆H₄C), 128.6 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 130.2 (*C*-3/*C*-5, SC₆H₄C), 130.5 (*C*-4, C₆H₅), 132.7 (*C*-1, C₆H₅), 133.5 (*C*-1, SC₆H₄C), 134.8 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 145.3 (*C*-4, SC₆H₄C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -11.1.

C ₃₀ H ₃₂ O ₆ S ₂ Si (580.80)	Ber.	C 62.04	H 5.55	S 11.04
	Gef.	C 62.20	H 5.63	S 11.03

(2-Azidoethyl)(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (63)

Siehe Synthesevorschrift von 7·HCl.

Bis(2-azidoethyl)diphenylsilan (64)

Siehe Synthesevorschrift von 7·HCl.

(2-Azidoethyl)(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)diphenylsilan (65)

Siehe Synthesevorschrift von 7·HCl.

Trimethoxymethylsilan (69)

Verbindung **69** war kommerziell erhältlich und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

Dimethoxy(4-methoxyphenyl)methylsilan (70)

Zu einer Lösung von **69** (30.0 g, 220 mmol) in Diethylether (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 30 min eine aus 1-Brom-4-methoxybenzol (43.2 g, 231 mmol), Magnesium (5.61 g, 231 mmol) und Diethylether (150 ml) hergestellte (4-Methoxyphenyl)-magnesiumbromid-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausbeute: 71% (33.3 g, 157 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — Sdp. 61 °C/0.3 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.32 (s, 3 H; SiCH₃), 3.54 (s, 6 H; OCH₃), 3.82 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.92–6.97 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃), 7.52–7.57 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = –5.0 (SiCH₃), 50.6 (OCH₃), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 113.9 (C-3/C-5, C₆H₄OCH₃), 125.5 (C-1, C₆H₄OCH₃), 136.0 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 161.7 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –14.3.

C ₁₀ H ₁₆ O ₃ Si (212.32)	Ber.	C 56.57	H 7.60
	Gef.	C 56.51	H 7.66

*(4-Methoxyphenyl)methyldivinylsilan (71)**Methode A:*

Zu einer Lösung von **70** (40.0 g, 188 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 30 min eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (d = 0.97 g ml⁻¹, 236 ml Lösung; 34.3 g, 395 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (50 ml) versetzt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausbeute: 70% (26.9 g, 132 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — Sdp. 62 °C/0.2 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.41 (s, 3 H; SiCH₃), 3.80 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 5.78 (δ_A), 6.12 (δ_M) und 6.32 (δ_X) (6 H; CH_X=CH_AH_M, ³J_{AX} = 20.3 Hz, ²J_{AM} = 3.8 Hz, ³J_{MX} = 14.6 Hz), 6.90–6.94 (m, 2 H; H-3/H-5, C₆H₄OCH₃), 7.43–7.48 (m, 2 H; H-2/H-6, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = –4.4 (SiCH₃), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 113.9 (C-3/C-5,

C₆H₄OCH₃), 127.4 (C-1, C₆H₄OCH₃), 134.2 (SiCH=CH₂), 136.2 (C-2/C-6, C₆H₄OCH₃), 136.7 (SiCH=CH₂), 161.1 (C-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -18.1.

C ₁₂ H ₁₆ OSi (204.34)	Ber.	C 70.53	H 7.89
	Gef.	C 70.52	H 7.87

Methode B:

Zu einer Lösung von **69** (54.8 g, 402 mmol) in Diethylether (300 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine aus 1-Brom-4-methoxybenzol (78.6 g, 420 mmol), Magnesium (14.6 g, 601 mmol) und Tetrahydrofuran (200 ml) hergestellte (4-Methoxyphenyl)-magnesiumbromid-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Zu diesem Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen auf 20 °C innerhalb von 1 h unter Rühren eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (d = 0.97 g ml⁻¹, 501 ml Lösung; 72.9 g, 840 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit Wasser (250 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausbeute: 75% (61.9 g, 303 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — Sdp. 53 °C/0.1 mbar. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „Methode A“ angegebenen Werten überein.

C ₁₂ H ₁₆ OSi (204.34)	Ber.	C 70.53	H 7.89
	Gef.	C 70.62	H 7.88

Bis(2-hydroxyethyl)(4-methoxyphenyl)methylsilan (72)

Zu einer Lösung von **71** (12.8 g, 62.6 mmol) in Tetrahydrofuran (90 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (16.1 g, 66.0 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren sequentiell mit Wasser (11 ml) und einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (45 ml, 135 mmol NaOH) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (45 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 20 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (150 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (4 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über

wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C/0.01 mbar) entfernt, das verbleibende Produkt aus *n*-Hexan/Ethylacetat/Ethanol [5:2:1 (v/v/v)] kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 74% (11.2 g, 46.6 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 48 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.39 (s, 3 H; SiCH₃), 1.22–1.37 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 2.86 (br. s, 2 H; OH), 3.47 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 3.78–3.89 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 6.97–7.02 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 7.50–7.56 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –4.0 (SiCH₃), 19.9 (SiCH₂CH₂), 54.6 (C₆H₄OCH₃), 59.4 (SiCH₂CH₂), 114.1 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 128.6 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 135.6 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 161.1 (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –5.9.

C ₁₂ H ₂₀ O ₃ Si (240.37)	Ber.	C 59.96	H 8.39
	Gef.	C 60.21	H 8.35

Bis(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)(4-methoxyphenyl)methylsilan (73)

Zu einer Lösung von **72** (2.00 g, 8.32 mmol) und Triethylamin (8.42 g, 83.2 mmol) in Dichlormethan (80 ml) wurde bei –30 °C unter Rühren innerhalb von 45 min Methansulfonylchlorid (2.00 g, 17.5 mmol) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei –30 °C gerührt, anschließend innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt und weitere 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit *n*-Pentan (40 ml) versetzt, der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [1:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 69% (2.29 g, 5.77 mmol) eines farblosen Öls. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.19 (s, 3 H; SiCH₃), 1.15–1.25 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 2.33 (s, 6 H; SCH₃), 3.43 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 4.13–4.23 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 6.90–6.95 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 7.28–7.33 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –4.8 (SiCH₃), 16.4 (SiCH₂CH₂), 36.9 (SCH₃), 54.6 (C₆H₄OCH₃), 67.7 (SiCH₂CH₂), 114.4 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 125.2 (*C*-1,

$C_6H_4OCH_3$), 135.4 (*C*-2/*C*-6, $C_6H_4OCH_3$), 161.6 (*C*-4, $C_6H_4OCH_3$). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.4$.

$C_{14}H_{24}O_7S_2Si$ (396.56)	Ber.	C 42.40	H 6.10	S 16.17
	Gef.	C 42.47	H 6.02	S 16.14

Bis(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)(4-methoxyphenyl)methylsilan (74)

Zu einer Lösung von **72** (2.30 g, 9.57 mmol) und Triethylamin (9.69 g, 95.8 mmol) in Dichlormethan (70 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (4.02 g, 21.1 mmol) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit *n*-Pentan (35 ml) versetzt, der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 30 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ethylacetat [2:1 (v/v)] als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 43% (2.25 g, 4.10 mmol) eines farblosen Öls. — 1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.25$ (s, 3 H; $SiCH_3$), 1.20–1.27 (m, 4 H; $SiCH_2CH_2O$), 2.44 (s, 6 H; $SC_6H_4CH_3$), 3.80 (s, 3 H; $C_6H_4OCH_3$), 4.01–4.08 (m, 4 H; $SiCH_2CH_2O$), 6.84–6.88 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, $C_6H_4OCH_3$), 7.22–7.26 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, $C_6H_4OCH_3$), 7.31–7.36 (m, 4 H; *H*-3/*H*-5, SC_6H_4C), 7.67–7.71 (m, 4 H; *H*-2/*H*-6, SC_6H_4C). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -4.7$ ($SiCH_3$), 16.3 ($SiCH_2CH_2O$), 21.7 ($SC_6H_4CH_3$), 55.4 ($C_6H_4OCH_3$), 69.1 ($SiCH_2CH_2O$), 114.2 (*C*-3/*C*-5, $C_6H_4OCH_3$), 125.1 (*C*-1, $C_6H_4OCH_3$), 128.0 (*C*-2/*C*-6, SC_6H_4C), 130.2 (*C*-3/*C*-5, SC_6H_4C), 133.6 (*C*-1, SC_6H_4C), 135.4 (*C*-2/*C*-6, $C_6H_4OCH_3$), 145.3 (*C*-4, SC_6H_4C), 161.5 (*C*-4, $C_6H_4OCH_3$). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -6.3$.

$C_{26}H_{32}O_7S_2Si$ (548.75)	Ber.	C 56.91	H 5.88	S 11.69
	Gef.	C 57.14	H 6.16	S 11.36

(2-Azidoethyl)(4-methoxyphenyl)methyl(2-(methylsulfonyloxy)ethyl)silan (75)

Siehe Synthesevorschrift von **8**·HCl.

Bis(2-azidoethyl)(4-methoxyphenyl)methylsilan (76)

Siehe Synthesevorschrift von **8**·HCl.

(2-Azidoethyl)(4-methoxyphenyl)methyl(2-((4-methylphenyl)sulfonyloxy)ethyl)silan (77)

Siehe Synthesevorschrift von **8**·HCl.

4,4-Diphenyl-4-silacyclohexan-1-on (78)

Zu einer Lösung von **36** (11.9 g, 50.3 mmol) in *n*-Hexan (100 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (13.2 g, 54.1 mmol des 9-BBN-Dimer) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Zur resultierenden Lösung wurde unter Rühren in einer Portion Boran-Dimethylsulfid-Komplex (4.20 g, 55.3 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt und Methanol (10 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde auf 20 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum bei 30 °C entfernt. Der hochviskose Rückstand wurde in Tetrahydrofuran gelöst (150 ml), die resultierende Lösung auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren in einer Portion mit 1,1-Dichlordimethylether (8.45 g, 73.5 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wurde eine frisch hergestellte Lithium-*tert*-butanolat-Lösung [hergestellt aus einer Lösung von *tert*-Butanol (18.2 g, 246 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) und einer 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (98.7 ml Lösung; 15.8 g, 247 mmol *n*-BuLi)] bei 0 °C unter Rühren innerhalb von 30 min getropft. Es wurde weitere 10 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf 20 °C erwärmt und weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Rühren sequentiell mit Ethanol (49 ml), Wasser (55 ml) und Natriumhydroxid (5.90 g, 148 mmol) versetzt, das resultierende Gemisch auf 0 °C abgekühlt und zu dieser Mischung wurde eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (49 ml) unter Rühren innerhalb von 30 min getropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 20 °C erwärmt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (150 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Ethylacetat (3 × 75 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene farblose Feststoff wurde aus Diethylether kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf 20 °C) und im Vakuum getrocknet (20 °C, 0.005 mbar, 6 h). Ausbeute: 82% (11.0 g, 41.3 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 92 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.51–1.58 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 2.59–2.66 (m, 4 H; SiCH₂CH₂), 7.37–7.44 (m, 4 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.40–7.46 (m, 2 H; *H*-4, C₆H₅), 7.56–7.62 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.9

(SiCH₂CH₂), 38.2 (SiCH₂CH₂), 128.5 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.2 (C-4, C₆H₅), 134.8 (C-2/C-6, C₆H₅), 135.0 (C-1, C₆H₅), 213.4 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -12.3.

C ₁₇ H ₁₈ OSi (266.41)	Ber.	C 76.64	H 6.81
	Gef.	C 76.63	H 6.82

Trimethoxyphenylsilan (82)

Verbindung **82** war kommerziell erhältlich und wurde vor der Verwendung mittels Destillation gereinigt.

(2,6-Dimethoxyphenyl)dimethoxymethylsilan (83)

Zu einer Lösung von 1,3-Dimethoxybenzol (50.8 g, 368 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (46.9 g, 404 mmol) und *n*-Hexan (170 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (160 ml Lösung; 25.6 g, 400 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,6-Dimethoxyphenyl)lithium wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **69** (50.0 g, 367 mmol) in Diethylether (170 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 70 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausbeute: 71% (63.4 g, 262 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — Sdp. 87 °C/0.3 mbar — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.32 (s, 3 H; SiCH₃), 3.51 (s, 6 H; SiOCH₃), 3.78 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.54 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.34 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.4 (SiCH₃), 50.7 (SiOCH₃), 55.8 (C₆H₃(OCH₃)₂), 103.9 (C-3/C-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 109.8 (C-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 133.1 (C-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 166.1 (C-2/C-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -15.3.

C ₁₁ H ₁₈ O ₄ Si (242.35)	Ber.	C 54.52	H 7.49
	Gef.	C 54.57	H 7.45

Dimethoxymethyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (84)

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (61.8 g, 367 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (46.9 g, 404 mmol) und *n*-Hexan (170 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (161 ml Lösung; 25.8 g, 403 mmol

n-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **69** (50.0 g, 367 mmol) in Diethylether (170 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausbeute: 77% (76.9 g, 282 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — Sdp. 128 °C/0.3 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.29 (s, 3 H; SiCH₃), 3.49 (s, 6 H; SiOCH₃), 3.77 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.82 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 6.10 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.4 (SiCH₃), 50.6 (SiOCH₃), 55.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.7 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 90.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 101.6 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.5 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 167.2 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -15.0.

C ₁₂ H ₂₀ O ₅ Si (272.37)	Ber.	C 52.92	H 7.40
	Gef.	C 52.90	H 7.44

Dimethoxy(4-methoxyphenyl)phenylsilan (85)

Zu einer Lösung von **82** (59.5 g, 300 mmol) in Diethylether (220 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine aus 1-Brom-4-methoxybenzol (58.9 g, 315 mmol), Magnesium (7.66 g, 315 mmol) und Tetrahydrofuran (200 ml) hergestellte (4-Methoxyphenyl)magnesiumbromid-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 150 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausbeute: 70% (57.9 g, 211 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — Sdp. 131 °C/0.1 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.61 (s, 6 H; SiOCH₃), 3.81 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 6.92–6.97 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 7.36–7.42 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.41–7.47 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.55–7.60 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.61–7.66 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 51.0 (SiOCH₃), 55.4 (C₆H₄OCH₃), 114.0 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 123.6 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 128.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 130.6 (*C*-4, C₆H₅), 133.2 (*C*-1, C₆H₅), 135.1 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 136.7 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 161.9 (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -28.9.

C ₁₅ H ₁₈ O ₃ Si (274.39)	Ber.	C 65.66	H 6.61
	Gef.	C 65.57	H 6.42

(2,6-Dimethoxyphenyl)dimethoxyphenylsilan (86)

Zu einer Lösung von 1,3-Dimethoxybenzol (48.4 g, 350 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (44.7 g, 385 mmol) und *n*-Hexan (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (154 ml Lösung; 24.7 g, 385 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,6-Dimethoxyphenyl)lithium wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **82** (69.4 g, 350 mmol) in Diethylether (250 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausbeute: 68% (72.9 g, 239 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — Sdp. 172 °C/0.8 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.60 (s, 6 H; SiOCH₃), 3.69 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 6.56 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.28–7.37 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.31–7.39 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.38 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.57–7.61 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 51.2 (SiOCH₃), 55.8 (C₆H₃(OCH₃)₂), 104.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 108.2 (*C*-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 127.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 129.7 (*C*-4, C₆H₅), 133.6 (*C*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 134.4 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 136.2 (*C*-1, C₆H₅), 166.4 (*C*-2/*C*-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = –29.8.

C ₁₆ H ₂₀ O ₄ Si (304.42)	Ber.	C 63.13	H 6.62
	Gef.	C 63.06	H 6.42

Dimethoxyphenyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (87)

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (58.9 g, 350 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (44.7 g, 385 mmol) und *n*-Hexan (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (154 ml Lösung; 24.7 g, 386 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **82** (69.4 g, 350 mmol) in Diethylether (250 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der

angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether (3×100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $164\text{--}165$ °C/ 0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 67% (78.5 g, 235 mmol) eines farblosen Öls. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.58$ (s, 6 H; SiOCH_3), 3.67 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.83 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 6.11 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 7.28–7.36 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C_6H_5), 7.30–7.38 (m, 1 H; *H*-4, C_6H_5), 7.55–7.61 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 51.1$ (SiOCH_3), 55.6 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 55.7 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.9 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 99.8 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 127.6 (*C*-3/*C*-5, C_6H_5), 129.6 (*C*-4, C_6H_5), 134.4 (*C*-2/*C*-6, C_6H_5), 136.6 (*C*-1, C_6H_5), 165.0 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 167.6 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -29.4$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Si}$ (334.44)	Ber.	C 61.05	H 6.63
	Gef.	C 60.86	H 6.60

(2,6-Dimethoxyphenyl)methyldivinylsilan (88)

Zu einer Lösung von **83** (45.7 g, 189 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 30 min eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran ($d = 0.97$ g ml^{-1} , 236 ml Lösung; 34.3 g, 396 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (150 ml) versetzt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Dichlormethan (3×100 ml) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausbeute: 72% (32.2 g, 137 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — Sdp. 78 °C/ 0.1 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.48$ (s, 3 H; SiCH_3), 3.74 (s, 6 H; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 5.69 (δ_{A}), 5.95 (δ_{M}) und 6.45 (δ_{X}) (6 H; $\text{CH}_\text{X}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M}$, $^3J_{\text{AX}} = 20.4$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = 3.8$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = 14.5$ Hz), 6.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 7.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1 H; *H*-4, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.9$ (SiCH_3), 55.6 ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 104.1 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 111.6 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$), 130.8 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 132.3 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 139.4 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 165.8 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -21.7$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (234.37)	Ber.	C 66.62	H 7.74
	Gef.	C 66.67	H 7.73

*Methyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)divinylsilan (89)**Methode A:*

Zu einer Lösung von **84** (51.3 g, 188 mmol) in Tetrahydrofuran (120 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 45 min eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran ($d = 0.97 \text{ g ml}^{-1}$, 236 ml Lösung; 34.3 g, 396 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (250 ml) versetzt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether ($3 \times 100 \text{ ml}$) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 128 °C/0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 75% (37.3 g, 141 mmol) eines farblosen Öls. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.43$ (s, 3 H; SiCH_3), 3.72 (s, 6 H; *o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 3.80 (s, 3 H; *p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 5.67 (δ_{A}), 5.93 (δ_{M}) und 6.42 (δ_{X}) (6 H; $\text{CH}_X=\text{CH}_A\text{H}_M$, $^3J_{\text{AX}} = 20.4 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{AM}} = 3.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{MX}} = 14.5 \text{ Hz}$), 6.08 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.8$ (SiCH_3), 55.5 (*o*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 55.6 (*p*- OCH_3 , $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 90.9 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 102.9 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 130.5 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 139.7 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 164.1 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 166.8 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -22.1$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$ (264.40)	Ber.	C 63.60	H 7.62
	Gef.	C 63.62	H 7.69

Methode B:

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (61.8 g, 367 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (46.9 g, 404 mmol) und *n*-Hexan (170 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (161 ml Lösung; 25.8 g, 403 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **69** (50.0 g, 367 mmol) in Diethylether (180 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Diethylether ($3 \times 100 \text{ ml}$) gewaschen und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 350 ml eingeeengt. Zu dieser Lösung wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran ($d = 0.97 \text{ g ml}^{-1}$, 461 ml Lösung; 67.1 g, 773 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach

beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit Wasser (500 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 137 °C/0.2 mbar) unterworfen. Ausbeute: 76% (73.6 g, 278 mmol) eines farblosen Öls. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „Methode A“ angegebenen Werten überein.

C ₁₄ H ₂₀ O ₃ Si (264.40)	Ber.	C 63.60	H 7.62
	Gef.	C 63.36	H 7.63

(4-Methoxyphenyl)phenyldivinylsilan (90)

Zu einer Lösung von **85** (40.0 g, 146 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (d = 0.97 g ml⁻¹, 183 ml Lösung; 26.6 g, 307 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (300 ml) und Wasser (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 136 °C/0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 90% (35.1 g, 132 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.82 (s, 3 H; C₆H₄OCH₃), 5.81 (δ_A), 6.26 (δ_M) und 6.50 (δ_X) (6 H; CH_X=CH_AH_M, ³J_{AX} = 20.2 Hz, ²J_{AM} = 3.7 Hz, ³J_{MX} = 14.6 Hz), 6.92–6.96 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₄OCH₃), 7.33–7.40 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.36–7.43 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.45–7.50 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₄OCH₃), 7.52–7.57 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 55.0 (C₆H₄OCH₃), 113.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄OCH₃), 124.8 (*C*-1, C₆H₄OCH₃), 127.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 129.4 (*C*-4, C₆H₅), 134.2 (SiCH=CH₂), 134.6 (*C*-1, C₆H₅), 135.4 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 136.2 (SiCH=CH₂), 137.0 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄OCH₃), 160.8 (*C*-4, C₆H₄OCH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -20.8.

C ₁₇ H ₁₈ OSi (266.41)	Ber.	C 76.64	H 6.81
	Gef.	C 76.63	H 6.63

(2,6-Dimethoxyphenyl)phenyldivinylsilan (91)

Zu einer Lösung von **86** (51.1 g, 168 mmol) in Tetrahydrofuran (170 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 45 min eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran ($d = 0.97 \text{ g ml}^{-1}$, 211 ml Lösung; 30.6 g, 354 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (200 ml) und Wasser (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan ($3 \times 150 \text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 138 °C/0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 76% (38.0 g, 128 mmol) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.63$ (s, 6 H; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 5.64 (δ_{A}), 6.10 (δ_{M}) und 6.64 (δ_{X}) (6 H; $\text{CH}_\text{X}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M}$, $^3J_{\text{AX}} = 20.3 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{AM}} = 3.9 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{MX}} = 14.4 \text{ Hz}$), 6.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 7.27–7.34 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C_6H_5), 7.29–7.36 (m, 1 H; *H*-4, C_6H_5), 7.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, 1 H; *H*-4, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 7.46–7.52 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 55.6$ ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 104.4 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 110.3 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 127.6 (*C*-3/*C*-5, C_6H_5), 128.9 (*C*-4, C_6H_5), 132.9 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$), 133.0 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 135.1 (*C*-2/*C*-6, C_6H_5), 137.0 (*C*-1, C_6H_5), 137.2 ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$), 166.1 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -24.9$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ (296.44)	Ber.	C 72.93	H 6.80
	Gef.	C 73.02	H 6.80

*Phenyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)divinylsilan (92)**Methode A:*

Zu einer Lösung von **87** (39.1 g, 117 mmol) in Tetrahydrofuran (90 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 45 min eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran ($d = 0.97 \text{ g ml}^{-1}$, 147 ml Lösung; 21.4 g, 247 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit *n*-Pentan (100 ml) und Wasser (150 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan ($3 \times 100 \text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 172–173 °C/0.2 mbar) unterworfen. Ausbeute: 70% (26.7 g, 81.8 mmol) eines farblosen Öls. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.62$

(s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.83 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 5.63 (δ_A), 6.08 (δ_M) und 6.61 (δ_X) (6 H; CH_X=CH_AH_M, ³J_{AX} = 20.4 Hz, ²J_{AM} = 3.9 Hz, ³J_{MX} = 14.5 Hz), 6.12 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 7.27–7.33 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.29–7.35 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.45–7.51 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 55.5 (*o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 55.6 (*p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 91.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 101.5 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 127.6 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 128.8 (*C*-4, C₆H₅), 132.7 (SiCH=CH₂), 135.1 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 137.4 (*C*-1, C₆H₅), 137.5 (SiCH=CH₂), 164.6 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 167.1 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -25.2.

C ₁₉ H ₂₂ O ₃ Si (326.47)	Ber.	C 69.90	H 6.79
	Gef.	C 69.89	H 6.80

Methode B:

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (50.9 g, 303 mmol) in einem Gemisch aus TMEDA (38.7 g, 333 mmol) und *n*-Hexan (150 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 2.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (133 ml Lösung; 21.3 g, 333 mmol *n*-BuLi) getropft. Die resultierende Suspension von (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend bei dieser Temperatur unter Rühren innerhalb von 1 h zu einer Lösung von **82** (60.0 g, 303 mmol) in Diethylether (200 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde zu dieser Reaktionsmischung bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 1 h eine 15%ige (w/w) Vinylmagnesiumchlorid-Lösung in Tetrahydrofuran (d = 0.97 g ml⁻¹, 379 ml Lösung; 55.2 g, 636 mmol Vinylmagnesiumchlorid) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und mit Wasser (250 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 165 °C/0.1 mbar) unterworfen. Ausbeute: 72% (71.2 g, 218 mmol) eines farblosen Öls. — Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den unter „Methode A“ angegebenen Werten überein.

C ₁₉ H ₂₂ O ₃ Si (326.47)	Ber.	C 69.90	H 6.79
	Gef.	C 69.83	H 6.84

Bis(2-hydroxyethyl)(2,6-dimethoxyphenyl)methylsilan (93)

Zu einer Lösung von **88** (13.8 g, 58.9 mmol) in Tetrahydrofuran (60 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (15.1 g, 61.9 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren sequentiell mit Wasser (11 ml) und einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (45 ml, 135 mmol NaOH) versetzt und das resultierende Gemisch 20 min bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (45 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 20 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (150 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C/0.01 mbar) entfernt, das verbleibende Produkt aus *n*-Hexan/Ethylacetat/Ethanol [5:2:1 (v/v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 84% (13.4 g, 49.6 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 64 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.65 (s, 3 H; SiCH₃), 1.49–1.56 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 2.00 (br. s, 2 H; CH₂OH), 3.39 (s, 6 H; C₆H₃(OCH₃)₂), 3.89–3.96 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 6.35 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.22 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –1.1 (SiCH₃), 21.9 (SiCH₂CH₂O), 54.8 (C₆H₃(OCH₃)₂), 60.2 (SiCH₂CH₂O), 103.9 (*C*-3/*C*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 112.2 (*C*-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 131.9 (*C*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 165.7 (*C*-2/*C*-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –7.1.

C ₁₃ H ₂₂ O ₄ Si (270.40)	Ber.	C 57.75	H 8.20
	Gef.	C 58.01	H 8.23

Bis(2-hydroxyethyl)methyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (94)

Zu einer Lösung von **89** (10.0 g, 37.8 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (10.2 g, 41.8 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren sequentiell mit Wasser (8 ml) und einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (28 ml, 84.0 mmol NaOH) versetzt und das resultierende Gemisch 20 min bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C

abgekühlt und eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (28 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 20 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (100 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 75 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C/0.01 mbar) entfernt, das verbleibende Produkt aus *n*-Hexan/Ethylacetat/Ethanol [5:2:1 (v/v/v)] kristallisiert (langsam Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf –20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Ausbeute: 79% (8.95 g, 29.8 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 85–86 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.65 (s, 2 H; SiCH₃), 1.42 (br. s, 2 H; CH₂OH), 1.45–1.55 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 3.34 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.47 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.89–3.95 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 6.11 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –0.9 (SiCH₃), 22.2 (SiCH₂CH₂O), 54.7 (*o*-OCH₃ und *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 60.3 (SiCH₂CH₂O), 90.9 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 103.4 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.0 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 166.7 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –7.9.

C ₁₄ H ₂₄ O ₅ Si (300.42)	Ber.	C 55.97	H 8.05
	Gef.	C 56.09	H 8.14

Bis(2-hydroxyethyl)(4-methoxyphenyl)phenylsilan (95)

Zu einer Lösung von **90** (19.0 g, 71.3 mmol) in Tetrahydrofuran (120 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (19.2 g, 78.7 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren sequentiell mit Wasser (15 ml) und einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (50 ml, 150 mmol NaOH) versetzt und das resultierende Gemisch 20 min bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (50 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 120 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 178 °C/0.3 mbar)

entfernt, das verbleibende Produkt aus *n*-Hexan/Ethylacetat/Ethanol [5:2:1 (v/v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum (0.005 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 76% (16.4 g, 54.2 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.56\text{--}1.62$ (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.49 (br. s, 2 H; CH_2OH), 3.43 (s, 3 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 3.81–3.88 (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.91–6.98 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 7.30–7.35 (m, 1 H; *H*-4, C_6H_5), 7.30–7.36 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C_6H_5), 7.53–7.59 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). 7.62–7.69 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C_6H_5). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.6$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 54.5 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 59.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 114.2 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 126.3 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 128.2 (*C*-3/*C*-5, C_6H_5), 129.5 (*C*-4, C_6H_5), 135.2 (*C*-2/*C*-6, C_6H_5), 136.6 (*C*-1, C_6H_5), 136.7 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 161.3 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.8$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}$ (302.45)	Ber.	C 67.51	H 7.33
	Gef.	C 67.42	H 7.43

Bis(2-hydroxyethyl)(2,6-dimethoxyphenyl)phenylsilan (96)

Zu einer Lösung von **91** (21.1 g, 71.2 mmol) in Tetrahydrofuran (120 ml) wurde bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (19.2 g, 78.7 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren sequentiell mit Wasser (15 ml) und einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (50 ml, 150 mmol NaOH) versetzt und das resultierende Gemisch 20 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (50 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Wasser (200 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan ($3 \times 120\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: $163\text{ }^{\circ}\text{C}/0.2\text{ mbar}$) entfernt, das verbleibende Produkt aus *n*-Hexan/Ethylacetat/Ethanol [5:2:1 (v/v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und im Vakuum (0.005 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h) getrocknet. Ausbeute: 82% (19.3 g, 58.1 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. $112\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.51$ (br. s, 2 H; CH_2OH), 1.72–1.91 (m, 4 H; $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.24 (s, 6 H; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$),

3.86–3.97 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 6.34 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.24 (t, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H; *H*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 7.28–7.31 (m, 1 H; *C*-4, C₆H₅), 7.28–7.33 (m, 2 H; *C*-3/*C*-5, C₆H₅), 7.66–7.70 (m, 2 H; *C*-2/*C*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 21.0 (SiCH₂CH₂O), 54.8 (C₆H₃(OCH₃)₂), 60.1 (SiCH₂CH₂O), 104.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₃(OCH₃)₂), 110.5 (*C*-1, C₆H₃(OCH₃)₂), 127.7 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 128.5 (*C*-4, C₆H₅), 132.4 (*C*-4, C₆H₃(OCH₃)₂), 134.1 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 139.4 (*C*-1, C₆H₅), 166.0 (*C*-2/*C*-6, C₆H₃(OCH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = -11.7.

C ₁₈ H ₂₄ O ₄ Si (332.47)	Ber.	C 65.03	H 7.28
	Gef.	C 65.03	H 7.25

Bis(2-hydroxyethyl)phenyl(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (97)

Zu einer Lösung von **92** (10.0 g, 30.6 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (8.24 g, 33.8 mmol des 9-BBN-Dimers) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 20 °C unter Rühren sequentiell mit Wasser (6 ml) und einer 3 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (19 ml, 57.0 mmol NaOH) versetzt und das resultierende Gemisch 20 min bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und eine 30%ige (w/w) wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (19 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 15 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf 20 °C mit Wasser (80 ml) versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Nebenprodukt (Cyclooctan-1,5-diol) wurde mittels Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur: 150 °C/0.01 mbar) entfernt, das verbleibende Produkt aus *n*-Hexan/Ethylacetat/Ethanol [5:2:1 (v/v/v)] kristallisiert (langsames Abkühlen einer gesättigten siedenden Lösung auf -20 °C) und im Vakuum (0.005 mbar, 20 °C, 5 h) getrocknet. Ausbeute: 84% (9.32 g, 25.7 mmol) eines farblosen kristallinen Feststoffes. — Smp. 140 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.45 (br. s, 2 H; CH₂OH), 1.72–1.80 und 1.83–1.90 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 3.31 (s, 6 H; *o*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.45 (s, 3 H; *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 3.90–3.99 (m, 4 H; SiCH₂CH₂O), 6.10 (s, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 7.29–7.33 (m, 1 H; *H*-4, C₆H₅), 7.30–7.35 (m, 2 H; *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.71–7.74 (m, 2 H; *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 21.1 (SiCH₂CH₂O), 54.7 (*o*-OCH₃ und *p*-OCH₃, C₆H₂(OCH₃)₃), 60.2 (SiCH₂CH₂O), 91.2 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 101.8 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 127.7 (*C*-3/*C*-5,

C₆H₅), 128.5 (C-4, C₆H₅), 134.1 (C-2/C-6, C₆H₅), 139.8 (C-1, C₆H₅), 164.4 (C-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 167.1 (C-2/C-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -12.2.

C ₁₉ H ₂₆ O ₅ Si (362.50)	Ber.	C 62.95	H 7.23
	Gef.	C 62.76	H 7.24

9 Literaturverzeichnis

- [1] Übersichtsartikel über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) R. Tacke, H. Linoh in: *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, Chichester, U. K., **1989**, S. 1143–1206. (b) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, *6*, 526–543. (c) G. A. Showell, J. S. Mills, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 551–556. (d) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert Opin. Invest. Drugs* **2004**, *13*, 1149–1157. (e) P. K. Pooni, G. A. Showell, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2006**, *6*, 1169–1177. (f) S. McN. Sieburth, C.-A. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 311–322. (g) S. Gately, R. West, *Drug Dev. Res.* **2007**, *68*, 156–163. (h) A. K. Franz, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2007**, *10*, 654–671. (i) N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529–2591. (j) A. K. Franz, S. O. Wilson, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 388–405. (k) S. McN. Sieburth, *Top. Med. Chem.* **2014**; doi: 10.1007/7355_2014_80. (l) R. Tacke, S. Dörrich, *Top. Med. Chem.* **2014**; doi: 10.1007/7355_2014_55.
- [2] Ausgewählte Publikationen über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) W. P. Lippert, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, D. Ivanova, C. Gaudon, Y. Sato, P. Antony, N. Rochel, D. Moras, H. Gronemeyer, R. Tacke, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 1143–1152. (b) R. Tacke, V. Müller, M. W. Büttner, W. P. Lippert, R. Bertermann, J. O. Daiss, H. Khanwalkar, A. Furst, C. Gaudon, H. Gronemeyer, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 1797–1802. (c) T. Johansson, L. Weidolf, F. Popp, R. Tacke, U. Jurva, *Drug Metab. Dispos.* **2010**, *38*, 73–83. (d) R. Tacke, B. Nguyen, C. Burschka, W. P. Lippert, A. Hamacher, C. Urban, M. U. Kassack, *Organometallics* **2010**, *29*, 1652–1660. (e) R. Tacke, R. Bertermann, C. Burschka, S. Dörrich, M. Fischer, B. Müller, G. Meyerhans, D. Schepmann, B. Wünsch, I. Arnason, R. Bjornsson, *ChemMedChem* **2012**, *7*, 523–532. (f) J. B. G. Gluyas, C. Burschka, S. Dörrich, J. Vallet, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6914–6929. (g) P. Luger, M. Weber, C. Hübschle, R. Tacke, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2348–2354. (h) M. Geyer, E. Wellner, U. Jurva, S. Saloman, D. Armstrong, R. Tacke, *ChemMedChem* **2015**; doi: 10.1002/cmdc.201500040.
- [3] R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468–4477.
- [4] R. West, *Polyhedron* **2002**, *21*, 467–472.

- [5] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191–192.
- [6] K. M. Baines, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6366–6369.
- [7] R. Tacke, F. Popp, B. Müller, B. Theis, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, D. Schepmann, B. Wünsch, U. Jurva, E. Wellner, *ChemMedChem* **2008**, 3, 152–164.
- [8] J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, 23, 4987–4994.
- [9] J. O. Daiss, K. A. Barth, C. Burschka, P. Hey, R. Ilg, K. Klemm, I. Richter, S. A. Wagner, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, 23, 5193–5197.
- [10] F. Popp, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2008**.
- [11] D. Troegel, T. Walter, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, 28, 2756–2761.
- [12] N. Laskowski, E.-M. Reis, L. Kötzner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2013**, 32, 3269–3278.
- [13] R. Tacke, B. Nguyen, C. Burschka, W. P. Lippert, A. Hamacher, C. Urban, M. U. Kassack, *Organometallics* **2010**, 29, 1652–1660.
- [14] F. Popp, J. B. Nätscher, J. O. Daiss, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, 26, 6014–6028.
- [15] R. A. Stokbroekx, J. Vandenberk, A. H. M. T. van Heertum, G. M. L. W. van Laar, M. J. M. C. Van der Aa, W. F. M. van Bever, P. A. J. Janssen, *J. Med. Chem.* **1973**, 16, 782–786.
- [16] V. Caveliers, H. Everaert, T Lahoutte, L. O. Dierickx, C. S. John, A. Bossuyt, *Eur. J. Nucl. Med.* **2001**, 28, 133–135.
- [17] K. L. Jansen, R. L. Faull, P. Storey, R. A. Leslie, *Brain Res.* **1993**, 623, 299–302.
- [18] C. Thurgur, J. Church, *Br. J. Pharmacol.* **1998**, 124, 917–929.
- [19] B. Müller, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2007**.
- [20] A. Carlsson, M. Lindqvist, T. Magnusson, B. Waldeck, *Science* **1958**, 15, 471.
- [21] C. Missale, S. R. Nash, S. W. Robinson, M. Jaber, M. G. Caron, *Physiol. Rev.* **1998**, 78, 189–225.
- [22] J. Lotharius, P. Brundin, *Nat. Rev. Neurosci.* **2002**, 3, 932–942.
- [23] S. Kapur, D. Mamo, *Prog. Neuropsychopharm. Bio. Psych.* **2003**, 27, 1081–1090.
- [24] N. D. Volkow, J. S. Fowler, G. J. Wang, J. M. Swanson, *Mol. Psychiatry* **2004**, 9, 557–569.
- [25] D. M. Platt, J. K. Rowlett, R. D. Spealman, *Psychopharmacology* **2002**, 163, 265–282.
- [26] A. H. Newman, P. Grundt, M. A. Nader, *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 3663–3679.

- [27] A. Zhang, Y. Kan, F. Li, *Expert Opin. Ther. Patents* **2006**, *16*, 587–630.
- [28] P. Seeman, *Expert Opin. Ther. Targets* **2006**, *10*, 515–531.
- [29] P. Sokoloff, B. Giros, M.-P. Martres, M.-L. Bouthenet, J.-C. Schwartz, *Nature* **1990**, *347*, 146–151.
- [30] J. J. Kulagowski, H. B. Broughton, N. R. Curtis, I. M. Mawer, M. P. Ridgill, R. Baker, F. Emms, S. B. Freedman, R. Marwood, S. Patel, C. I. Ragan, P. D. Leeson, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 1941–1942.
- [31] L.-X. Liu, L. H. Burgess, A. M. Gonzalez, D. R. Sibley, L. A. Chiodo, *Synapse* **1999**, *31*, 108–118.
- [32] J. Xu, W. Chu, Z. Tu, L. A. Jones, R. R. Luedtke, J. S. Perlmutter, M. A. Mintun, R. H. Mach, *Synapse* **2009**, *63*, 717–728.
- [33] J. Xu, B. Hassanzadeh, W. Chu, Z. Tu, L. A. Jones, R. R. Luedtke, J. S. Perlmutter, M. A. Mintun, R. H. Mach, *Synapse* **2010**, *64*, 449–459.
- [34] R. H. Mach, Y. Huang, R. A. Freeman, L. Wu, S. Blair, R. R. Luedtke, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 225–233.
- [35] S. Vangveravong, M. Taylor, J. Xu, J. Cui, W. Calvin, S. Babic, R. R. Luedtke, R. H. Mach, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 5291–5300.
- [36] W. Chu, Z. Tu, E. McElveen, J. Xu, M. Taylor, R. R. Luedtke, R. H. Mach, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 77–87.
- [37] P. Grundt, E. E. Carlson, J. Cao, C. J. Bennett, E. McElveen, M. Taylor, R. R. Luedtke, A. J. Hauck-Newman, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 839–848.
- [38] P. Grundt, S. L. J. Husband, R. R. Luedtke, M. Taylor, A. H. Newman, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 745–749.
- [39] M. Gerlach, P. Jutzi, J.-P. Stasch, H. Przuntek, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 657–662.
- [40] J.-P. Stasch, H. Ruß, U. Schacht, M. Witteler, D. Neuser, M. Gerlach, M. Leven, W. Kuhn, P. Jutzi, H. Przuntek, *Arzneim.-Forsch. (Drug. Res.)* **1988**, *38*, 1075–1078.
- [41] R. Tacke, V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, M. Penka, C. Seyfried, *Organometallics* **2003**, *22*, 916–924.
- [42] R. Ilg, C. Burschka, D. Schepmann, B. Wunsch, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 5396–5408.
- [43] R. A. Olofson, J. T. Martz, J.-P. Senet, M. Piteau, T. Malfroot, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2081–2082.
- [44] B. M. Adger, C. O’Farrell, N. J. Lewis, M. B. Mitchell, *Synthesis* **1987**, 53–55.

- [45] R. C. Bernotas, R. V. Cube, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1209–1212.
- [46] Ausgewählte Übersichtsartikel über die Staudinger Reaktion: (a) Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437–472. (b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353–1406.
- [47] E. Koch, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1976**, *26*, 686–689.
- [48] C. J. Morel, J. J. Naveiro, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1972**, *22*, 992–993.
- [49] M. v. Eberstein, H. Froberg, A. Hofmann, G. Jochmann, A. Metallinos, B. v. Schilling, G. Weiße, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1976**, *26*, 703–709.
- [50] K. Steiner, H. W. Diekmann, A. Garbe, H. Nowak, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1976**, *26*, 717–721.
- [51] H. Diamant, J. Zelezny, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1968**, *18*, 1137–1139.
- [52] C. J. L. Morel, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1976**, *26*, 699–702.
- [53] H. Niemann, G. Jakob, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1971**, *21*, 1220–1223.
- [54] H. Niemann, G. Jakob, R. Sievert, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1972**, *22*, 1944–1946.
- [55] H. E. Romero, A. C. Fernández, T. C. Rosales, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1976**, *26*, 738–740.
- [56] F. Du Chêne de Vère, E. Constantino, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1976**, *26*, 740–744.
- [57] E. Koch, W. Eisele, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1976**, *26*, 745–752.
- [58] R. A. Chieri, *Arzneim.-Forsch. (Drug Res.)* **1976**, *26*, 696–698.
- [59] M. G. Voronkov, S. V. Kirpichenko, V. V. Keiko, A. I. Albanov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 289–292.
- [60] S. D. Rosenberg, J. J. Walburn, T. D. Stankovich, A. E. Balint, H. E. Ramsden, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1200–1202.
- [61] B. Goetze, B. Herrschaft, N. Auner, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 948–957.
- [62] M. H. Beeby, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1951**, 411–415.
- [63] H. Gilman, O. L. Marrs, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 325–328.
- [64] R. Ilg, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2006**.
- [65] Die Wasserstoff-Brückenbindungen wurden mit Hilfe des Programms *PLATON* analysiert: A. L. Spek, *PLATON*; Universität Utrecht, Utrecht, Niederlande, **2008**.
- [66] T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, B. Wagner, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 33–47.

- [67] L. A Carpino, H. Imazumi, A. El-Faham, F. J. Ferrer, C. Zhang, Y. Lee, B. M. Foxman, P. Henklein, C. Hanay, C. Mügge, H. Wenschuh, J. Klose, M. Beyermann, M. Bienert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 457–461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 441–445.
- [68] S. Balalaie, M. Mahdidoust, R. Eshaghi-Najafabadi, *J. Iran. Chem. Soc.* **2007**, *4*, 364–369.
- [69] T. I. Al-Warhi, H. M. A. Al-Hazimi, A. El-Faham, *J. Saudi Chem. Soc.* **2012**, *16*, 97–116.
- [70] F. Yamada, K. Kobayashi, A. Shimizu, N. Aoki, M. Somei, *Heterocycles* **1992**, *36*, 2783–2804.
- [71] B. M. Kim, J. H. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5333–5336.
- [72] Die Verbindungen **63–65**, **75** und **76** stellten sich als äußerst instabil heraus, weshalb eine schnelle säulenchromatographische Reinigung stattfinden musste, um eine minimale Zersetzung zu gewährleisten. Als Folge konnten diese Verbindungen lediglich in Reinheiten zwischen 95% und 99% erhalten werden.
- [73] (a) B. A. Carlson, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6876–6877. (b) B. A. Carlson, J.-J. Katz, H. C. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, C39–C42. (c) J. A. Soderquist, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1801–1810. (d) J. A. Soderquist, F.-Y. Shiau, R. A. Lemesh, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2565–2569. (e) J. A. Soderquist, A. Negron, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3441–3442. (f) J. A. Soderquist, A. Negron, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2462–2464. (g) D. Damour, A. Renaudon, S. Mignani, *Synlett* **1995**, 111–112.
- [74] S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1037–1057.
- [75] D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1593–1596.
- [76] P. Picard, D. Leclercq, J. Moulines, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *32*, 2731–2732.
- [77] J. A. Zapp Jr., *Science* **1975**, *190*, 422.
- [78] J. A. Zapp Jr., *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* **1975**, *36*, 916–919.
- [79] K. P. Lee, H. J. Trochimowicz, *J. Natl. Cancer Inst.* **1982**, *68*, 157–171.
- [80] C. P. Mihal Jr., *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* **1987**, *48*, 997–1000.
- [81] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [82] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [83] T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, B. Wagner, R. Tacke, *Organometallics* **2005**, *690*, 33–47.

10 Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **5·HCl**, **13** und **15**.

	5·HCl	13	15
Empirische Formel	C ₁₃ H ₂₀ ClNSi	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ Si	C ₁₅ H ₂₂ O ₄ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	253.84	234.36	294.42
Messtemperatur [K]	100(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	11.7968(13)	7.2519(15)	17.367(3)
<i>b</i> [Å]	12.1630(12)	6.9084(14)	10.0790(12)
<i>c</i> [Å]	20.358(2)	25.883(5)	19.795(3)
α [°]	105.405(5)	90	90
β [°]	103.859(6)	93.67(3)	113.619(16)
γ [°]	90.047(5)	90	90
<i>Z</i>	8	4	8
<i>V</i> [Å ³]	2727.7(5)	1294.1(5)	3174.7(8)
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.236	1.203	1.232
μ [mm ⁻¹]	0.343	0.166	0.158
<i>F</i> (000)	1088	504	1264
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.4 × 0.01	0.5 × 0.5 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.4
Messbereich 2 θ [°]	3.48–44.08	5.94–58.24	5.70–58.18
Indexbereich	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
gemessene Reflexe	49735	16435	22257
unabhängige Reflexe	6699	3448	4228
<i>R</i> _{int}	0.0612	0.0558	0.0529
Restraints	0	0	7
verfeinerte Parameter	602	147	195
<i>S</i> ^{a)}	1.115	1.069	1.063
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0582/10.8877	0.0598/0.4090	0.0573/1.6800
<i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0571	0.0408	0.0410
<i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten)	0.1566	0.1162	0.1149
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+1.116/-0.460	+0.365/-0.351	+0.347/-0.340

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

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

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

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

Tabelle A2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **17**, **18** und **40**.

	17	18	40
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₂ O ₃ Si	C ₂₀ H ₂₄ O ₄ Si	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	326.46	356.48	236.38
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	183(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>Pna</i> 2 ₁ (33)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
<i>a</i> [Å]	6.7790(7)	9.3403(19)	7.5646(8)
<i>b</i> [Å]	11.1565(11)	23.911(5)	16.7098(19)
<i>c</i> [Å]	23.339(2)	8.7619(18)	31.644(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.257(12)	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	12
<i>V</i> [Å ³]	1746.8(3)	1956.8(7)	3999.9(7)
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.241	1.210	1.178
μ [mm ⁻¹]	0.146	0.140	0.161
<i>F</i> (000)	696	760	1536
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.3 × 0.15	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.4 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	5.08–55.86	5.54–58.24	4.56–53.72
Indexbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
gemessene Reflexe	21013	13369	35239
unabhängige Reflexe	8242	4265	8595
<i>R</i> _{int}	0.0514	0.0406	0.0420
Restraints	21	1	0
verfeinerte Parameter	439	229	449
<i>S</i> ^{a)}	1.042	1.049	1.068
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0698/0.0725	0.0514/0.3592	0.0791/0.5023
<i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0408	0.0364	0.0451
<i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten)	0.1071	0.0950	0.1195
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.327/-0.319	+0.252/-0.273	+0.726/-0.323

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

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

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

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

Tabelle A3: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **43**, **44** und **48**.

	43	44	48
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₈ O ₈ Si	C ₂₂ H ₂₈ O ₆ Si	C ₃₀ H ₃₀ Cl ₂ O ₆ S ₂ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	424.51	416.53	649.65
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	Triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	7.8542(9)	8.0630(16)	9.1370(18)
<i>b</i> [Å]	22.817(3)	11.165(2)	11.036(2)
<i>c</i> [Å]	12.2222(14)	13.172(3)	15.482(3)
α [°]	90	91.85(3)	88.84(3)
β [°]	100.111(13)	99.44(3)	82.01(3)
γ [°]	90	108.77(3)	86.29(3)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>V</i> [Å ³]	2156.4(4)	1102.9(4)	1542.7(5)
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.308	1.254	1.399
μ [mm ⁻¹]	0.152	0.141	0.426
<i>F</i> (000)	904	444	676
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.2 × 0.2	0.5 × 0.4 × 0.4	0.5 × 0.4 × 0.4
Messbereich 2 θ [°]	5.74–58.32	5.42–58.26	5.32–56.12
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gemessene Reflexe	22473	13843	14617
unabhängige Reflexe	5664	5609	6878
<i>R</i> _{int}	0.0570	0.0319	0.0305
Restraints	0	0	0
verfeinerte Parameter	270	268	372
<i>S</i> ^{a)}	0.956	1.069	1.016
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0640/0.0000	0.0702/0.2171	0.0596/0.0360
<i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0451	0.0418	0.0406
<i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten)	0.1140	0.1243	0.1025
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.308/-0.227	+0.532/-0.451	+0.336/-0.283

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

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

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

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

Tabelle A4: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **54**, **72** und **78**

	54	72	78
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ OSi	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ Si	C ₁₇ H ₁₈ OSi
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	465.44	240.37	266.40
Messtemperatur [K]	98(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>Pna2₁</i> (33)	<i>P2₁/c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	21.167(2)	6.7761(8)	7.7454(5)
<i>b</i> [Å]	10.4966(8)	25.927(4)	17.9062(13)
<i>c</i> [Å]	10.4357(10)	7.4799(9)	10.9110(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	102.086(3)	90	107.762(3)
γ [°]	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4
<i>V</i> [Å ³]	2267.2(4)	1314.1(3)	1441.12(18)
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.364	1.215	1.228
μ [mm ⁻¹]	0.360	0.170	0.152
<i>F</i> (000)	968	520	568
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.2 × 0.03	0.5 × 0.5 × 0.3	0.18 × 0.18 × 0.07
Messbereich 2θ [°]	3.94–56.68	5.66–58.20	4.54–59.70
Indexbereich	$-28 \leq h \leq 28$, $-9 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 9$, $-35 \leq k \leq 35$, $-10 \leq l \leq 10$	$-10 \leq h \leq 10$, $-24 \leq k \leq 24$, $-15 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	41709	17832	46263
unabhängige Reflexe	5614	3485	4121
<i>R</i> _{int}	0.0588	0.0321	0.0803
Restraints	0	1	0
verfeinerte Parameter	283	153	172
<i>S</i> ^{a)}	1.039	1.085	1.055
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0304/2.8334	0.0473/0.2658	0.0476/0.6835
<i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0442	0.0301	0.0385
<i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten)	0.1089	0.0814	0.1062
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.830/−0.798	+0.244/−0.193	+0.563/−0.334

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

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

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

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

Tabelle A5: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **87**, **92** und **93**.

	87	92	93
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₂ O ₅ Si	C ₁₉ H ₂₂ O ₃ Si	C ₁₃ H ₂₂ O ₄ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	334.44	326.46	270.40
Messtemperatur [K]	173(2)	193(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	7.8334(15)	15.134(3)	13.1082(17)
<i>b</i> [Å]	9.7670(18)	7.9793(16)	7.9261(13)
<i>c</i> [Å]	12.822(3)	15.193(3)	16.016(2)
α [°]	101.08(2)	90	90
β [°]	105.59(2)	97.58(3)	113.537(15)
γ [°]	102.96(2)	90	90
<i>Z</i>	2	4	4
<i>V</i> [Å ³]	886.8(3)	1818.6(6)	1525.6(4)
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.252	1.192	1.177
μ [mm ⁻¹]	0.154	0.141	0.158
<i>F</i> (000)	356	696	584
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.5 × 0.3	0.5 × 0.4 × 0.3	0.4 × 0.3 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.56–58.20	5.40–58.16	5.22–58.20
Indexbereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessene Reflexe	9983	25201	17461
unabhängige Reflexe	4693	4754	3967
<i>R</i> _{int}	0.0631	0.0343	0.0340
Restraints	0	0	0
verfeinerte Parameter	213	211	172
<i>S</i> ^{a)}	1.059	1.086	1.069
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0698/0.0401	0.0569/ 0.0569	0.0589/0.3833
<i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0459	0.0380	0.0411
<i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten)	0.1252	0.1067	0.1167
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.431/-0.302	+0.285/-0.214	+0.339/-0.307

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

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

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

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

Tabelle A6: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **95–97**.

	95	96	97
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ Si	C ₁₈ H ₂₄ O ₄ Si	C ₁₉ H ₂₆ O ₅ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	302.44	332.46	362.49
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	7.7866(15)	11.233(2)	12.3002(16)
<i>b</i> [Å]	8.5152(14)	12.897(3)	10.4897(14)
<i>c</i> [Å]	26.043(5)	13.762(3)	14.783(2)
α [°]	93.48(2)	107.71(3)	90
β [°]	92.88(2)	96.39(3)	101.703(7)
γ [°]	104.54(2)	106.70(3)	90
<i>Z</i>	4	4	4
<i>V</i> [Å ³]	1664.6(5)	1775.6(6)	1867.8(4)
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.207	1.244	1.289
μ [mm ⁻¹]	0.148	0.149	0.151
<i>F</i> (000)	648	712	776
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.3 × 0.2	0.5 × 0.3 × 0.2	0.24 × 0.21 × 0.19
Messbereich 2 θ [°]	4.72–58.28	5.08–56.56	3.38–66.62
Indexbereich	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –35 ≤ <i>l</i> ≤ 35	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gemessene Reflexe	21231	20364	112964
unabhängige Reflexe	8215	8148	7112
<i>R</i> _{int}	0.0503	0.0334	0.0435
Restraints	0	0	0
verfeinerte Parameter	386	431	235
<i>S</i> ^{a)}	1.171	1.024	1.065
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.1004/ 1.9487	0.0742/0.0000	0.0491/0.7044
<i>R</i> ₁ ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0716	0.0390	0.0331
<i>wR</i> ₂ ^{d)} (alle Daten)	0.2553	0.1205	0.1005
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.388/–0.356	+0.342/–0.399	+0.538/–0.243

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

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

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

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

Verbindung 5·HCl

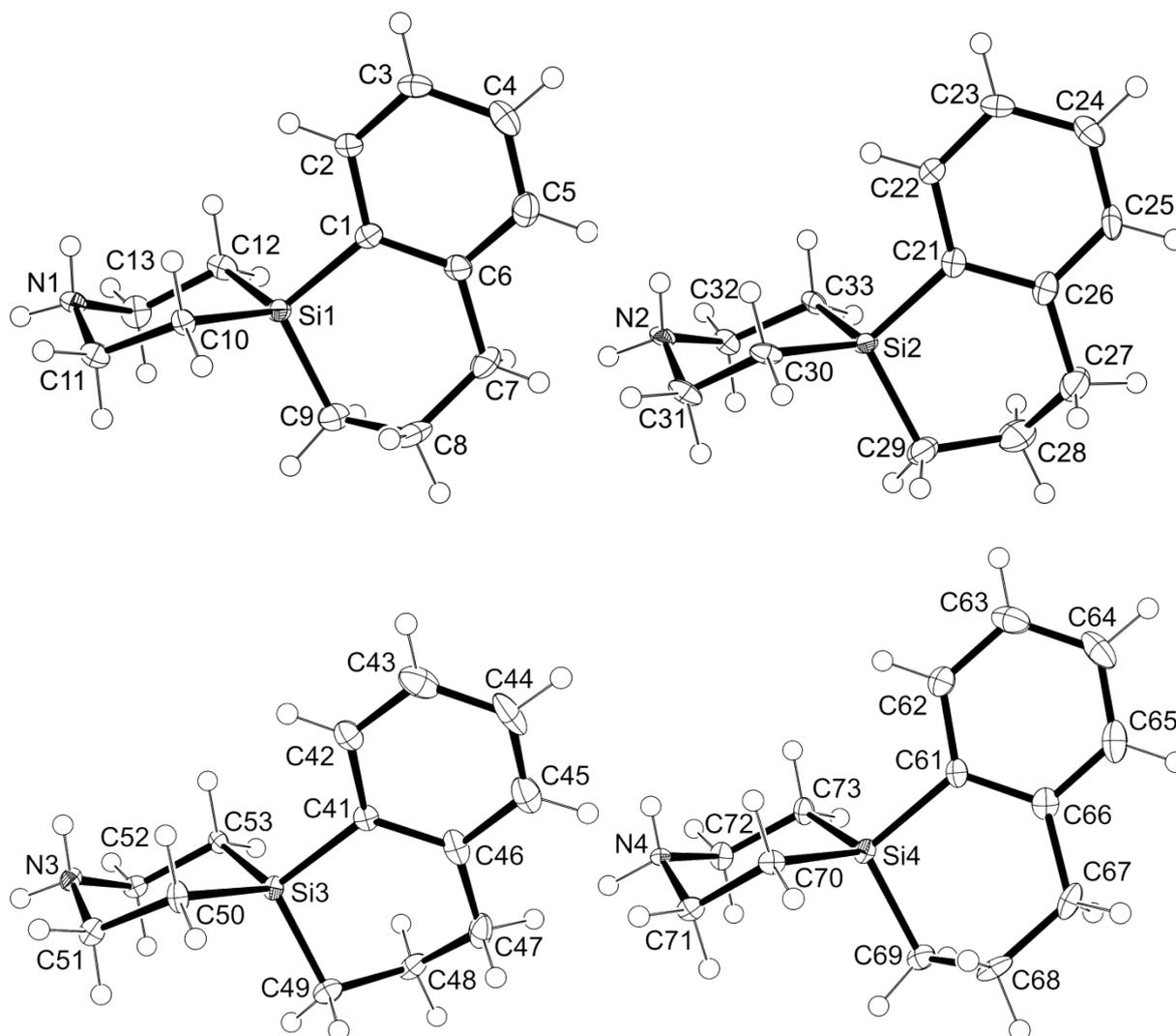


Abb. A1: Molekülstrukturen der Kationen der vier kristallographisch unabhängigen Ionenpaare von **5·HCl** im Kristall (*Molekül I*, oben links; *Molekül II*, oben rechts; *Molekül III*, unten links; *Molekül IV*, unten rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der *Moleküle I-IV* im Kristall wieder.

Tabelle A7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **5·HCl**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	3413(4)	8949(4)	3088(2)	14(1)
C2	4234(4)	9591(4)	2916(2)	13(1)
C3	4929(4)	10493(4)	3414(3)	18(1)
C4	4809(4)	10781(4)	4097(3)	24(1)
C5	4006(4)	10163(4)	4282(3)	22(1)
C6	3309(4)	9240(4)	3785(2)	17(1)

Fortsetzung Tab. A7.

C7	2464(5)	8575(5)	4023(3)	28(1)
C8	1345(5)	8056(5)	3474(3)	29(1)
C9	1531(4)	7146(4)	2841(3)	24(1)
C10	1543(4)	8406(4)	1703(2)	13(1)
C11	1009(4)	7535(4)	1001(2)	16(1)
C12	3222(4)	6657(4)	1870(3)	17(1)
C13	2400(4)	6002(4)	1170(3)	19(1)
C21	8421(4)	6400(4)	3076(2)	14(1)
C22	9216(4)	5579(4)	2902(2)	13(1)
C23	9946(4)	5147(4)	3400(3)	18(1)
C24	9886(4)	5517(4)	4097(3)	22(1)
C25	9101(4)	6319(4)	4282(2)	21(1)
C26	8367(4)	6776(4)	3786(2)	18(1)
C27	7544(5)	7662(5)	4026(3)	28(1)
C28	6400(5)	7680(5)	3489(3)	40(2)
C29	6524(4)	7955(4)	2836(3)	24(1)
C30	8185(4)	7551(4)	1849(2)	15(1)
C31	7357(4)	7555(4)	1146(3)	20(1)
C32	5978(4)	5876(4)	995(2)	15(1)
C33	6525(4)	5652(4)	1704(2)	14(1)
C41	2804(4)	3596(4)	3124(2)	12(1)
C42	3486(4)	4517(4)	3096(3)	18(1)
C43	4013(4)	5373(4)	3696(3)	27(1)
C44	3881(5)	5295(5)	4341(3)	30(1)
C45	3249(4)	4392(4)	4388(3)	26(1)
C46	2686(4)	3528(4)	3790(2)	18(1)
C47	1973(4)	2580(4)	3885(3)	23(1)
C48	1696(4)	1484(4)	3285(2)	19(1)
C49	986(4)	1705(4)	2601(3)	18(1)
C50	1250(4)	3300(4)	1640(2)	15(1)
C51	825(4)	2509(4)	895(2)	14(1)
C52	2231(4)	967(4)	1062(2)	12(1)
C53	2917(4)	1567(4)	1812(2)	12(1)
C61	7847(4)	1778(4)	3188(2)	13(1)
C62	8560(4)	860(4)	3173(3)	18(1)
C63	9123(4)	578(5)	3781(3)	26(1)
C64	8992(5)	1237(5)	4425(3)	29(1)
C65	8309(4)	2162(4)	4449(3)	25(1)
C66	7725(4)	2447(4)	3844(2)	16(1)
C67	6982(4)	3461(4)	3924(3)	22(1)

Fortsetzung Tab. A7.

C68	6698(4)	4007(4)	3319(3)	21(1)
C69	5996(4)	3161(4)	2632(2)	16(1)
C70	7934(4)	2590(4)	1851(2)	12(1)
C71	7233(4)	2520(4)	1104(2)	13(1)
C72	5859(4)	818(4)	951(2)	14(1)
C73	6300(4)	702(4)	1693(2)	14(1)
Cl1	1010(1)	168(1)	9154(1)	14(1)
Cl2	4035(1)	8393(1)	801(1)	14(1)
Cl3	3987(1)	3407(1)	809(1)	15(1)
Cl4	9009(1)	4848(1)	774(1)	16(1)
N1	1897(4)	6786(3)	738(2)	14(1)
N2	6861(4)	6372(3)	718(2)	14(1)
N3	1791(4)	1816(3)	662(2)	13(1)
N4	6799(4)	1316(3)	709(2)	11(1)
Si1	2442(1)	7779(1)	2389(1)	14(1)
Si2	7417(1)	6906(1)	2377(1)	14(1)
Si3	1980(1)	2539(1)	2300(1)	11(1)
Si4	7010(1)	2061(1)	2349(1)	12(1)

Tabelle A8: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **5**·HCl.

C1–C6	1.404(7)	C28–C29	1.494(8)	C61–C66	1.408(7)
C1–C2	1.405(7)	C29–Si2	1.858(5)	C61–Si4	1.874(5)
C1–Si1	1.872(5)	C30–C31	1.528(7)	C62–C63	1.388(7)
C2–C3	1.384(7)	C30–Si2	1.870(5)	C63–C64	1.386(8)
C3–C4	1.383(7)	C31–N2	1.503(6)	C64–C65	1.381(8)
C4–C5	1.388(7)	C32–N2	1.493(6)	C65–C66	1.390(7)
C5–C6	1.399(7)	C32–C33	1.529(6)	C66–C67	1.509(7)
C6–C7	1.524(7)	C33–Si2	1.873(5)	C67–C68	1.520(7)
C7–C8	1.519(7)	C41–C42	1.400(7)	C68–C69	1.542(7)
C8–C9	1.520(7)	C41–C46	1.419(7)	C69–Si4	1.865(5)
C9–Si1	1.856(5)	C41–Si3	1.867(5)	C70–C71	1.528(6)
C10–C11	1.525(6)	C42–C43	1.386(7)	C70–Si4	1.873(5)
C10–Si1	1.875(4)	C43–C44	1.386(8)	C71–N4	1.494(6)
C11–N1	1.492(6)	C44–C45	1.365(8)	C72–N4	1.503(6)
C12–C13	1.530(7)	C45–C46	1.399(7)	C72–C73	1.520(6)
C12–Si1	1.878(5)	C46–C47	1.506(7)	C73–Si4	1.872(4)
C13–N1	1.494(6)	C47–C48	1.522(7)	N1–H12N	0.87(5)
C21–C22	1.405(7)	C48–C49	1.533(7)	N1–H11N	0.88(5)
C21–C26	1.412(7)	C49–Si3	1.859(5)	N2–H22N	0.87(5)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A8.

C21–Si2	1.862(5)	C50–C51	1.529(6)	N2–H21N	0.93(5)
C22–C23	1.384(7)	C50–Si3	1.874(4)	N3–H32N	0.89(5)
C23–C24	1.389(7)	C51–N3	1.510(6)	N3–H31N	0.90(5)
C24–C25	1.386(7)	C52–N3	1.498(6)	N4–H41N	0.82(5)
C25–C26	1.399(7)	C52–C53	1.527(6)	N4–H42N	0.97(5)
C26–C27	1.514(7)	C53–Si3	1.874(4)		
C27–C28	1.523(8)	C61–C62	1.397(7)		
C6–C1–C2	118.4(4)	C45–C44–C43	120.8(5)	H21N–N2–C31	105(3)
C6–C1–Si1	121.3(3)	C44–C45–C46	121.6(5)	C32–N2–C31	114.3(4)
C2–C1–Si1	120.2(3)	C45–C46–C41	118.4(5)	H32N–N3–H31N	108(4)
C3–C2–C1	121.7(4)	C45–C46–C47	118.3(4)	H32N–N3–C52	114(3)
C2–C3–C4	119.4(4)	C41–C46–C47	123.3(4)	H31N–N3–C52	107(3)
C3–C4–C5	120.2(5)	C46–C47–C48	117.0(4)	H32N–N3–C51	105(3)
C4–C5–C6	120.8(5)	C47–C48–C49	111.5(4)	H31N–N3–C51	108(3)
C5–C6–C1	119.5(4)	C48–C49–Si3	106.9(3)	C52–N3–C51	115.3(4)
C5–C6–C7	118.4(4)	C51–C50–Si3	113.3(3)	H41N–N4–H42N	111(4)
C1–C6–C7	122.1(4)	N3–C51–C50	111.8(4)	H41N–N4–C71	112(3)
C8–C7–C6	115.9(4)	N3–C52–C53	111.1(4)	H42N–N4–C71	106(3)
C7–C8–C9	114.4(4)	C52–C53–Si3	111.0(3)	H41N–N4–C72	106(3)
C8–C9–Si1	109.6(3)	C62–C61–C66	118.5(4)	H42N–N4–C72	106(3)
C11–C10–Si1	114.3(3)	C62–C61–Si4	120.5(3)	C71–N4–C72	115.5(4)
N1–C11–C10	112.0(4)	C66–C61–Si4	120.9(3)	C9–Si1–C1	106.0(2)
C13–C12–Si1	111.0(3)	C63–C62–C61	121.9(5)	C9–Si1–C10	112.5(2)
N1–C13–C12	111.6(4)	C64–C63–C62	119.1(5)	C1–Si1–C10	108.8(2)
C22–C21–C26	118.0(4)	C65–C64–C63	119.6(5)	C9–Si1–C12	111.3(2)
C22–C21–Si2	120.3(3)	C64–C65–C66	122.0(5)	C1–Si1–C12	115.2(2)
C26–C21–Si2	121.6(4)	C65–C66–C61	118.8(4)	C10–Si1–C12	103.1(2)
C23–C22–C21	122.3(4)	C65–C66–C67	118.1(4)	C29–Si2–C21	105.7(2)
C22–C23–C24	119.3(4)	C61–C66–C67	123.0(4)	C29–Si2–C30	111.3(2)
C25–C24–C23	119.5(4)	C66–C67–C68	117.1(4)	C21–Si2–C30	114.0(2)
C24–C25–C26	121.9(4)	C67–C68–C69	111.8(4)	C29–Si2–C33	113.4(2)
C25–C26–C21	118.9(4)	C68–C69–Si4	106.6(3)	C21–Si2–C33	109.3(2)
C25–C26–C27	119.2(4)	C71–C70–Si4	110.9(3)	C30–Si2–C33	103.2(2)
C21–C26–C27	121.9(4)	N4–C71–C70	110.9(4)	C49–Si3–C41	104.1(2)
C26–C27–C28	116.2(4)	N4–C72–C73	112.0(4)	C49–Si3–C53	110.6(2)
C29–C28–C27	115.4(5)	C72–C73–Si4	113.6(3)	C41–Si3–C53	114.7(2)
C28–C29–Si2	110.5(4)	H12N–N1–H11N	105(5)	C49–Si3–C50	115.8(2)
C31–C30–Si2	110.8(3)	H12N–N1–C11	111(3)	C41–Si3–C50	110.0(2)
N2–C31–C30	112.0(4)	H11N–N1–C11	109(3)	C53–Si3–C50	102.2(2)

Fortsetzung Tab. A8.

N2–C32–C33	111.9(4)	H12N–N1–C13	107(3)	C69–Si4–C73	115.8(2)
C32–C33–Si2	114.3(3)	H11N–N1–C13	109(3)	C69–Si4–C70	110.2(2)
C42–C41–C46	118.6(4)	C11–N1–C13	115.3(4)	C73–Si4–C70	101.4(2)
C42–C41–Si3	120.7(3)	H22N–N2–H21N	112(4)	C69–Si4–C61	104.2(2)
C46–C41–Si3	120.5(3)	H22N–N2–C32	110(3)	C73–Si4–C61	110.9(2)
C43–C42–C41	121.7(5)	H21N–N2–C32	111(3)	C70–Si4–C61	114.7(2)
C44–C43–C42	118.8(5)	H22N–N2–C31	105(3)		

Tabelle A9: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **5**·HCl.

Donor–H···Akzeptor	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]
N1–H11N···C14	0.89(6)	2.24(6)	3.120(4)	171(4)
N1–H12N···C12	0.87(6)	2.28(6)	3.146(5)	172(5)
N2–H21N···C13	0.93(6)	2.19(6)	3.113(4)	172(5)
N2–H22N···C14	0.88(6)	2.26(6)	3.139(5)	178(5)
N3–H31N···C11	0.90(6)	2.23(6)	3.109(4)	168(4)
N3–H32N···C13	0.89(5)	2.26(5)	3.140(5)	169(4)
N4–H41N···C11	0.82(5)	2.34(5)	3.154(5)	173(3)
N4–H42N···C12	0.97(6)	2.16(6)	3.111(4)	168(4)

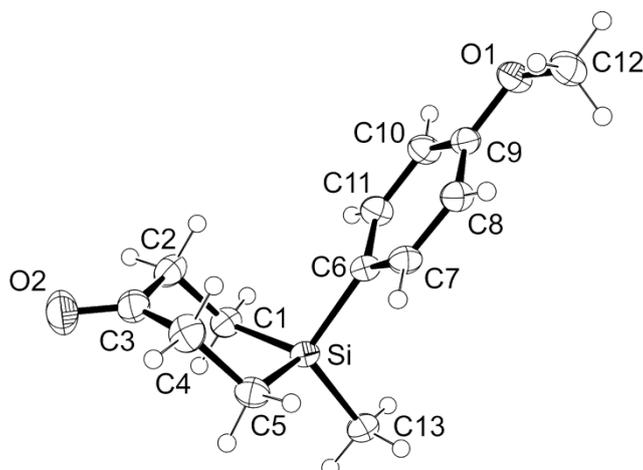
Verbindung **13**


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

Tabelle A10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **13**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
C1	533(2)	7318(2)	5835(1)	31(1)
C2	-618(2)	5640(2)	6048(1)	36(1)
C3	-347(2)	3715(2)	5779(1)	36(1)
C4	1581(2)	2851(2)	5793(1)	38(1)
C5	3066(2)	4196(2)	5576(1)	32(1)
C6	3864(2)	6491(2)	6587(1)	26(1)
C7	5226(2)	5165(2)	6762(1)	28(1)
C8	5938(2)	5094(2)	7277(1)	29(1)
C9	5250(2)	6370(2)	7636(1)	27(1)
C10	3859(2)	7689(2)	7480(1)	31(1)
C11	3193(2)	7744(2)	6962(1)	30(1)
C12	7404(2)	5251(2)	8312(1)	37(1)
C13	4484(2)	8428(2)	5532(1)	33(1)
O1	5852(1)	6440(2)	8150(1)	34(1)
O2	-1657(2)	2862(2)	5568(1)	54(1)
Si	3054(1)	6665(1)	5881(1)	25(1)

Tabelle A11: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **13**.

C1–C2	1.5501(19)	C5–Si	1.8792(14)	C9–O1	1.3752(15)
C1–Si	1.8798(14)	C6–C7	1.4009(17)	C9–C10	1.4001(18)
C2–C3	1.518(2)	C6–C11	1.4101(17)	C10–C11	1.3938(18)
C3–O2	1.2177(19)	C6–Si	1.8883(13)	C12–O1	1.4341(17)
C3–C4	1.519(2)	C7–C8	1.4002(17)	C13–Si	1.8684(13)
C4–C5	1.554(2)	C8–C9	1.3947(17)		
C2–C1–Si	109.96(9)	C7–C6–Si	121.56(9)	C10–C11–C6	122.07(12)
C3–C2–C1	113.83(11)	C11–C6–Si	121.87(9)	C9–O1–C12	117.16(10)
O2–C3–C2	120.62(15)	C8–C7–C6	122.66(11)	C13–Si–C5	111.82(6)
O2–C3–C4	120.70(15)	C9–C8–C7	119.07(11)	C13–Si–C1	112.37(6)
C2–C3–C4	118.65(12)	O1–C9–C8	124.16(11)	C5–Si–C1	102.81(6)
C3–C4–C5	114.48(12)	O1–C9–C10	115.78(11)	C13–Si–C6	111.15(6)
C4–C5–Si	111.71(9)	C8–C9–C10	120.06(12)	C5–Si–C6	109.84(6)
C7–C6–C11	116.51(11)	C11–C10–C9	119.60(11)	C1–Si–C6	108.51(6)

Verbindung 15

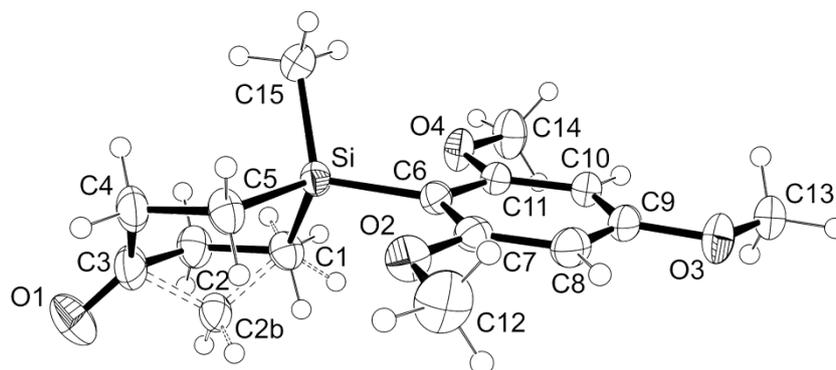


Abb. A3: Molekülstruktur von **15** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien beschreiben den fehlgeordneten Molekülteil mit der geringeren Besetzung (17%).

Tabelle A12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **15**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	2248(1)	3216(1)	3311(1)	35(1)
C2	2607(1)	3401(2)	4144(1)	40(1)
C3	3512(1)	3957(2)	4448(1)	45(1)
C1B	2248(1)	3216(1)	3311(1)	35(1)
C2B	3116(5)	2842(8)	3878(4)	37(2)
C3B	3512(1)	3957(2)	4448(1)	45(1)
O1	4066(1)	3437(2)	4963(1)	64(1)
C4	3649(1)	5276(2)	4152(1)	42(1)
C5	3425(1)	5273(2)	3311(1)	38(1)
C6	1956(1)	4400(1)	1787(1)	27(1)
C7	2466(1)	4474(1)	1387(1)	30(1)
C8	2165(1)	4167(1)	637(1)	36(1)
C9	1332(1)	3770(1)	271(1)	35(1)
C10	796(1)	3662(1)	634(1)	32(1)
C11	1127(1)	3977(1)	1388(1)	28(1)
C12	3828(1)	4953(2)	1414(1)	58(1)
C13	248(1)	3039(2)	-867(1)	49(1)
C14	-192(1)	3427(2)	1446(1)	47(1)
C15	1614(1)	6124(2)	2927(1)	38(1)
O2	3280(1)	4854(1)	1788(1)	38(1)
O3	1093(1)	3485(1)	-465(1)	48(1)
O4	652(1)	3890(1)	1798(1)	36(1)
Si	2291(1)	4780(1)	2798(1)	27(1)

Tabelle A13: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **15**.

C1–C2	1.523(2)	C6–C11	1.4026(17)	C9–C10	1.389(2)
C1–Si	1.8916(14)	C6–C7	1.4058(17)	C10–C11	1.4035(16)
C2–C3	1.544(2)	C6–Si	1.8876(12)	C11–O4	1.3728(15)
C3–O1	1.2062(18)	C7–O2	1.3696(16)	C12–O2	1.4234(18)
C3–C4	1.510(2)	C7–C8	1.3981(18)	C13–O3	1.433(2)
C4–C5	1.5513(19)	C8–C9	1.391(2)	C14–O4	1.4261(17)
C5–Si	1.8861(14)	C9–O3	1.3767(15)	C15–Si	1.8769(15)
C2–C1–Si	113.03(11)	O2–C7–C8	122.53(12)	C6–C11–C10	123.91(12)
C1–C2–C3	112.25(13)	O2–C7–C6	115.23(11)	C7–O2–C12	117.93(12)
O1–C3–C4	120.92(16)	C8–C7–C6	122.24(12)	C9–O3–C13	117.42(12)
O1–C3–C2	121.01(16)	C9–C8–C7	119.04(12)	C11–O4–C14	118.47(10)
C4–C3–C2	117.50(13)	O3–C9–C10	123.42(14)	C15–Si–C5	108.22(7)
C3–C4–C5	113.85(12)	O3–C9–C8	114.86(13)	C15–Si–C6	110.31(6)
C4–C5–Si	109.65(10)	C10–C9–C8	121.72(12)	C5–Si–C6	115.80(6)
C11–C6–C7	115.82(11)	C9–C10–C11	117.26(12)	C15–Si–C1	111.58(7)
C11–C6–Si	117.97(9)	O4–C11–C6	114.29(10)	C5–Si–C1	100.86(6)
C7–C6–Si	126.20(10)	O4–C11–C10	121.79(11)	C6–Si–C1	109.77(6)

Verbindung 17

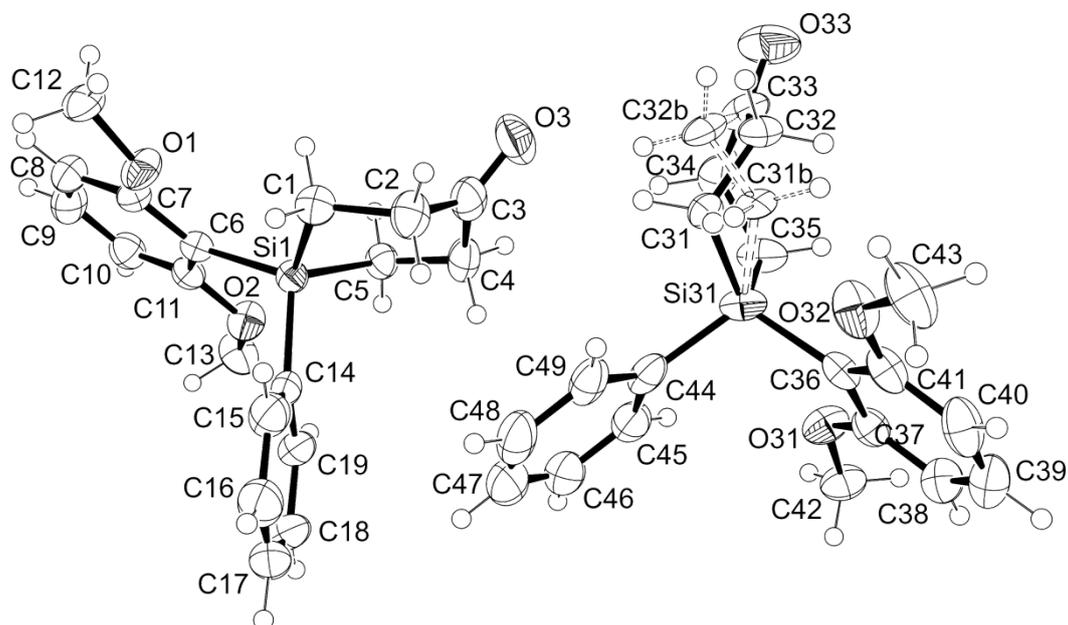


Abb. A4: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **17** im Kristall (*Molekül I*, links; *Molekül II*, rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien beschreiben den fehlgeordneten Molekülteil von *Molekül II* mit der geringeren Besetzung (32%). Die Abbildung gibt die relative Orientierung der *Moleküle I* und *II* im Kristall wieder.

Tabelle A14: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **17**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	9864(5)	5584(3)	1225(1)	39(1)
C2	9759(5)	5076(3)	1838(1)	47(1)
C3	7677(5)	4642(3)	1898(1)	46(1)
C4	6070(5)	5592(3)	1867(1)	45(1)
C5	5683(4)	6236(2)	1275(1)	35(1)
C6	7579(4)	7183(2)	234(1)	30(1)
C7	8847(4)	6817(2)	-157(1)	34(1)
C8	8412(5)	7045(3)	-746(1)	44(1)
C9	6656(5)	7644(3)	-960(1)	48(1)
C10	5360(5)	8036(3)	-591(1)	42(1)
C11	5845(4)	7816(2)	-2(1)	33(1)
C12	11732(5)	5673(3)	-286(2)	48(1)
C13	3013(5)	8939(3)	220(2)	50(1)
C14	8856(5)	8241(2)	1468(1)	36(1)
C15	10868(6)	8407(3)	1708(1)	51(1)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A14.

C16	11494(7)	9463(4)	2001(2)	67(1)
C17	10152(8)	10349(3)	2065(2)	67(1)
C18	8149(8)	10210(3)	1848(2)	64(1)
C19	7502(6)	9150(3)	1552(1)	47(1)
Si31	6851(1)	4222(1)	3856(1)	37(1)
C31	8546(6)	3208(4)	3490(2)	30(1)
C32	7738(7)	1907(4)	3503(2)	40(1)
C33	5614(6)	1778(3)	3150(1)	52(1)
Si32	6851(1)	4222(1)	3856(1)	37(1)
C31B	8504(12)	2810(8)	3766(4)	30(2)
C32B	7843(14)	2230(9)	3169(5)	41(3)
C33B	5614(6)	1778(3)	3150(1)	52(1)
C34	4251(5)	2835(3)	3057(1)	44(1)
C35	4274(5)	3592(3)	3603(2)	44(1)
C36	7269(4)	4391(2)	4674(1)	34(1)
C37	5812(4)	5005(2)	4932(1)	37(1)
C38	5980(5)	5194(3)	5527(1)	46(1)
C39	7685(6)	4771(4)	5880(1)	55(1)
C40	9172(5)	4189(3)	5644(2)	54(1)
C41	8949(5)	3990(2)	5044(1)	42(1)
C42	2798(5)	6164(3)	4757(2)	46(1)
C43	11984(5)	2842(3)	5154(2)	61(1)
C44	7210(5)	5717(3)	3519(1)	43(1)
C45	5679(6)	6593(3)	3433(1)	49(1)
C46	5964(8)	7718(4)	3202(2)	62(1)
C47	7814(8)	8011(4)	3050(2)	68(1)
C48	9337(7)	7189(4)	3121(1)	67(1)
C49	9051(6)	6036(3)	3356(1)	52(1)
O1	10542(3)	6238(2)	91(1)	44(1)
O2	4706(3)	8186(2)	403(1)	43(1)
O3	7328(5)	3583(2)	1970(1)	63(1)
O31	4220(3)	5402(2)	4548(1)	45(1)
O32	10353(3)	3393(2)	4787(1)	53(1)
O33	5046(5)	761(3)	3037(2)	76(1)
Si1	8029(1)	6844(1)	1038(1)	29(1)

Tabelle A15: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **17**.

C1–C2	1.550(4)	C13–O2	1.437(3)	C34–C35	1.526(4)
C1–Si1	1.886(3)	C14–C19	1.400(4)	C36–C41	1.400(4)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A15.

C2–C3	1.518(5)	C14–C15	1.410(5)	C36–C37	1.406(4)
C3–O3	1.221(4)	C14–Si1	1.895(3)	C37–O31	1.374(3)
C3–C4	1.514(5)	C15–C16	1.397(5)	C37–C38	1.394(5)
C4–C5	1.545(4)	C16–C17	1.366(7)	C38–C39	1.401(5)
C5–Si1	1.883(3)	C17–C18	1.389(7)	C39–C40	1.378(6)
C6–C7	1.402(4)	C18–C19	1.408(5)	C40–C41	1.404(5)
C6–C11	1.413(4)	Si31–C44	1.874(4)	C41–O32	1.369(4)
C6–Si1	1.896(2)	Si31–C35	1.897(3)	C42–O31	1.423(3)
C7–O1	1.372(3)	Si31–C31	1.900(4)	C43–O32	1.435(4)
C7–C8	1.386(4)	Si31–C36	1.901(3)	C44–C49	1.402(5)
C8–C9	1.394(5)	C31–C32	1.554(6)	C44–C45	1.419(5)
C9–C10	1.387(5)	C32–C33	1.559(6)	C45–C46	1.389(5)
C10–C11	1.389(4)	C33–O33	1.215(5)	C46–C47	1.391(7)
C11–O2	1.367(4)	C33–C34	1.495(5)	C47–C48	1.373(7)
C12–O1	1.423(3)	C31B–C32B	1.544(11)	C48–C49	1.422(5)
C2–C1–Si1	111.7(2)	C16–C17–C18	120.7(3)	C39–C40–C41	119.5(3)
C3–C2–C1	111.6(3)	C17–C18–C19	119.5(4)	O32–C41–C36	116.1(3)
O3–C3–C4	122.1(4)	C14–C19–C18	120.8(4)	O32–C41–C40	122.1(3)
O3–C3–C2	121.5(3)	C44–Si31–C35	111.62(15)	C36–C41–C40	121.7(3)
C4–C3–C2	116.4(3)	C44–Si31–C31	102.61(18)	C49–C44–C45	116.6(3)
C3–C4–C5	113.4(3)	C35–Si31–C31	103.26(15)	C49–C44–Si31	120.9(3)
C4–C5–Si1	112.8(2)	C44–Si31–C36	108.84(11)	C45–C44–Si31	122.4(3)
C7–C6–C11	116.4(2)	C35–Si31–C36	110.31(14)	C46–C45–C44	122.5(4)
C7–C6–Si1	124.1(2)	C31–Si31–C36	119.91(18)	C45–C46–C47	119.5(4)
C11–C6–Si1	119.5(2)	C32–C31–Si31	108.1(3)	C48–C47–C46	120.1(4)
O1–C7–C8	123.4(2)	C31–C32–C33	112.1(4)	C47–C48–C49	120.6(4)
O1–C7–C6	114.7(2)	O33–C33–C34	122.4(3)	C44–C49–C48	120.7(4)
C8–C7–C6	122.0(3)	O33–C33–C32	116.1(4)	C7–O1–C12	117.6(2)
C7–C8–C9	119.5(3)	C34–C33–C32	120.6(3)	C11–O2–C13	118.5(2)
C10–C9–C8	120.8(3)	C33–C34–C35	112.6(3)	C37–O31–C42	118.5(2)
C9–C10–C11	118.6(3)	C34–C35–Si31	111.3(2)	C41–O32–C43	118.1(3)
O2–C11–C10	123.6(3)	C41–C36–C37	116.8(3)	C5–Si1–C1	102.74(13)
O2–C11–C6	113.7(2)	C41–C36–Si31	125.4(2)	C5–Si1–C14	109.79(12)
C10–C11–C6	122.7(3)	C37–C36–Si31	117.8(2)	C1–Si1–C14	110.83(14)
C19–C14–C15	117.8(3)	O31–C37–C38	123.0(3)	C5–Si1–C6	109.86(12)
C19–C14–Si1	121.3(2)	O31–C37–C36	114.4(2)	C1–Si1–C6	112.66(12)
C15–C14–Si1	120.9(2)	C38–C37–C36	122.6(3)	C14–Si1–C6	110.68(10)
C16–C15–C14	120.9(4)	C37–C38–C39	118.4(3)		
C17–C16–C15	120.2(4)	C40–C39–C38	120.9(3)		

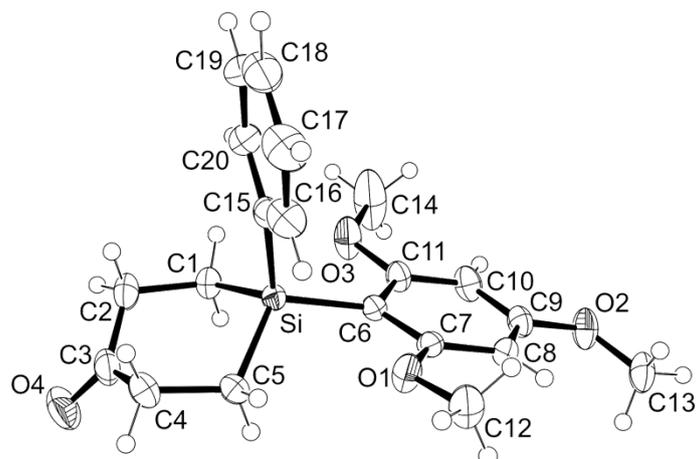
Verbindung **18**


Abb. A5: Molekülstruktur von **18** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A16: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **18**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	1323(2)	6668(1)	9605(3)	30(1)
C2	1620(2)	7183(1)	10618(3)	38(1)
C3	1871(2)	7038(1)	12277(3)	38(1)
C4	3161(2)	6678(1)	12643(3)	40(1)
C5	3159(2)	6104(1)	11843(2)	32(1)
C6	2400(2)	5448(1)	8861(2)	23(1)
C7	3169(2)	4969(1)	9282(2)	24(1)
C8	2898(2)	4439(1)	8657(2)	26(1)
C9	1825(2)	4393(1)	7567(2)	29(1)
C10	1076(2)	4860(1)	7046(2)	33(1)
C11	1392(2)	5378(1)	7685(2)	28(1)
C12	5164(2)	4608(1)	10693(3)	43(1)
C13	2071(2)	3396(1)	7497(3)	42(1)
C14	-84(4)	5844(1)	5857(4)	90(1)
C15	4471(2)	6445(1)	8722(2)	29(1)
C16	5857(2)	6272(1)	9128(3)	39(1)
C17	7057(2)	6467(1)	8345(3)	52(1)
C18	6899(2)	6839(1)	7154(3)	54(1)
C19	5542(3)	7020(1)	6724(3)	51(1)
C20	4341(2)	6821(1)	7511(3)	39(1)
O1	4224(1)	5056(1)	10337(2)	35(1)
O2	1414(2)	3894(1)	6935(2)	41(1)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A16.

O3	774(2)	5865(1)	7190(2)	47(1)
O4	1089(2)	7216(1)	13277(2)	56(1)
Si	2840(1)	6151(1)	9719(1)	22(1)

Tabelle A17: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **18**.

C1–C2	1.544(3)	C6–Si	1.8857(18)	C13–O2	1.427(3)
C1–Si	1.8834(16)	C7–O1	1.367(2)	C14–O3	1.418(3)
C2–C3	1.512(3)	C7–C8	1.402(2)	C15–C20	1.395(3)
C3–O4	1.217(3)	C8–C9	1.390(3)	C15–C16	1.406(3)
C3–C4	1.515(3)	C9–O2	1.369(2)	C15–Si	1.8916(18)
C4–C5	1.541(3)	C9–C10	1.395(3)	C16–C17	1.395(3)
C5–Si	1.888(2)	C10–C11	1.391(3)	C17–C18	1.379(4)
C6–C7	1.403(2)	C11–O3	1.370(2)	C18–C19	1.391(4)
C6–C11	1.406(2)	C12–O1	1.420(2)	C19–C20	1.400(3)
C2–C1–Si	110.98(13)	C9–C8–C7	118.11(16)	C17–C18–C19	120.2(2)
C3–C2–C1	113.43(17)	O2–C9–C8	123.33(17)	C18–C19–C20	119.5(2)
O4–C3–C2	121.2(2)	O2–C9–C10	115.18(16)	C15–C20–C19	121.5(2)
O4–C3–C4	121.5(2)	C8–C9–C10	121.48(17)	C7–O1–C12	118.60(15)
C2–C3–C4	117.21(18)	C11–C10–C9	118.42(16)	C9–O2–C13	117.84(17)
C3–C4–C5	114.11(17)	O3–C11–C10	122.71(16)	C11–O3–C14	117.92(18)
C4–C5–Si	113.32(14)	O3–C11–C6	114.37(16)	C1–Si–C6	113.56(8)
C7–C6–C11	115.98(15)	C10–C11–C6	122.89(16)	C1–Si–C5	102.10(9)
C7–C6–Si	120.81(12)	C20–C15–C16	117.57(18)	C6–Si–C5	111.99(8)
C11–C6–Si	122.98(13)	C20–C15–Si	121.37(14)	C1–Si–C15	109.71(9)
O1–C7–C8	122.15(15)	C16–C15–Si	120.99(16)	C6–Si–C15	108.84(8)
O1–C7–C6	114.95(15)	C17–C16–C15	121.1(2)	C5–Si–C15	110.51(9)
C8–C7–C6	122.89(15)	C18–C17–C16	120.2(2)		

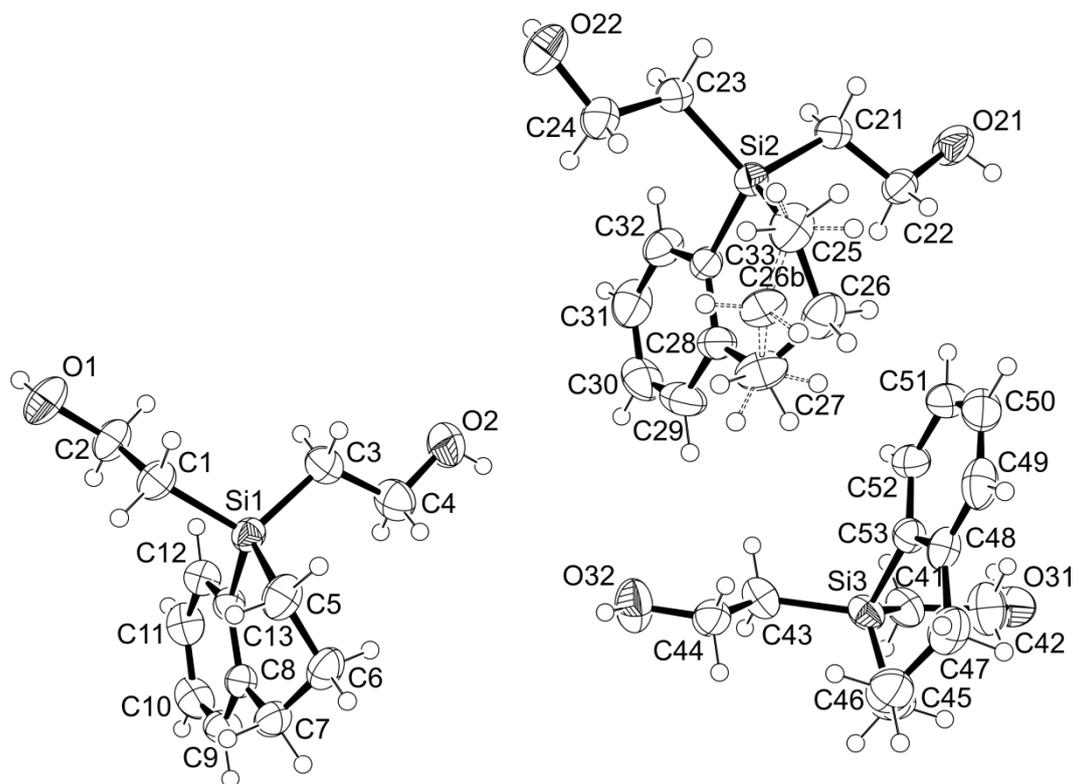
Verbindung **40**


Abb. A6: Molekülstrukturen der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle von **40** im Kristall (*Molekül I*, links; *Molekül II*, rechts oben; *Molekül III*, rechts unten) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien beschreiben den fehlgeordneten Molekülteil von *Molekül II* mit der geringeren Besetzung (23%). Die Abbildung gibt die relative Orientierung der *Moleküle I–III* im Kristall wieder.

Tabelle A18: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **40**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si2	9164(1)	4695(1)	3797(1)	35(1)
O21	10319(3)	2984(1)	4698(1)	63(1)
O22	10794(3)	6947(1)	3380(1)	60(1)
C21	10238(3)	4131(1)	4246(1)	46(1)
C22	9376(3)	3346(1)	4364(1)	41(1)
C23	10520(3)	5644(1)	3730(1)	40(1)
C24	9867(4)	6205(1)	3392(1)	53(1)
C25	6779(3)	4886(2)	3897(1)	54(1)
C26	5671(4)	4140(2)	3765(1)	55(1)
C27	5830(3)	3898(2)	3318(1)	61(1)
C28	7639(3)	3729(1)	3137(1)	42(1)
C29	7768(4)	3255(1)	2772(1)	57(1)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A18.

C30	9347(5)	3109(1)	2578(1)	61(1)
C31	10889(4)	3431(2)	2742(1)	62(1)
C32	10798(3)	3895(1)	3101(1)	47(1)
C33	9198(3)	4060(1)	3307(1)	34(1)
C25B	6779(3)	4886(2)	3897(1)	54(1)
C26B	5674(10)	4692(6)	3565(3)	43(3)
C27B	5830(3)	3898(2)	3318(1)	61(1)
Si1	8563(1)	4784(1)	431(1)	37(1)
O1	11455(2)	6728(1)	-6(1)	55(1)
O2	10554(3)	3379(1)	1396(1)	68(1)
C1	9341(3)	5817(1)	267(1)	44(1)
C2	11143(3)	5903(1)	78(1)	46(1)
C3	9901(4)	4430(1)	896(1)	54(1)
C4	9488(4)	3600(2)	1043(1)	56(1)
C5	6142(3)	4851(1)	548(1)	50(1)
C6	5257(3)	4043(1)	465(1)	50(1)
C7	5377(3)	3785(1)	4(1)	48(1)
C8	7230(3)	3648(1)	-171(1)	39(1)
C9	7421(4)	3118(1)	-514(1)	50(1)
C10	9047(4)	2975(1)	-694(1)	55(1)
C11	10546(4)	3333(1)	-530(1)	50(1)
C12	10386(3)	3849(1)	-193(1)	42(1)
C13	8735(3)	4031(1)	-12(1)	35(1)
Si3	4519(1)	488(1)	2852(1)	41(1)
O31	5974(3)	-1684(1)	3393(1)	64(1)
O32	5769(3)	1982(1)	1852(1)	71(1)
C41	5709(4)	-493(1)	2947(1)	50(1)
C42	5102(5)	-937(2)	3328(1)	67(1)
C43	5715(4)	982(2)	2394(1)	51(1)
C44	4758(3)	1673(1)	2194(1)	49(1)
C45	2093(4)	371(2)	2760(1)	59(1)
C46	1141(4)	1159(2)	2878(1)	64(1)
C47	1296(3)	1398(2)	3337(1)	57(1)
C48	3143(3)	1500(1)	3517(1)	43(1)
C49	3355(4)	1950(1)	3890(1)	56(1)
C50	4973(4)	2032(2)	4084(1)	60(1)
C51	6442(4)	1675(2)	3908(1)	57(1)
C52	6275(3)	1244(1)	3539(1)	45(1)
C53	4640(3)	1136(1)	3336(1)	38(1)

Tabelle A19: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **40**.

Si2–C25	1.860(3)	C26B–H26D	0.9900	Si3–C45	1.868(3)
Si2–C33	1.8808(19)	Si1–C5	1.872(2)	Si3–C53	1.881(2)
Si2–C21	1.889(2)	Si1–C3	1.882(2)	Si3–C41	1.893(2)
Si2–C23	1.900(2)	Si1–C13	1.8880(19)	Si3–C43	1.896(2)
O21–C22	1.412(3)	Si1–C1	1.896(2)	O31–C42	1.426(3)
O21–H21	0.8400	O1–C2	1.424(2)	O31–H31A	0.8400
O22–C24	1.424(3)	O1–H1	0.8400	O32–C44	1.422(3)
O22–H22	0.8400	O2–C4	1.426(3)	O32–H32A	0.8400
C21–C22	1.510(3)	O2–H2	0.8400	C41–C42	1.489(3)
C21–H21A	0.9900	C1–C2	1.495(3)	C41–H41A	0.9900
C21–H21B	0.9900	C1–H1A	0.9900	C41–H41B	0.9900
C22–H22A	0.9900	C1–H1B	0.9900	C42–H42A	0.9900
C22–H22B	0.9900	C2–H2A	0.9900	C42–H42B	0.9900
C23–C24	1.505(3)	C2–H2B	0.9900	C43–C44	1.501(3)
C23–H23A	0.9900	C3–C4	1.497(3)	C43–H43A	0.9900
C23–H23B	0.9900	C3–H3A	0.9900	C43–H43B	0.9900
C24–H24A	0.9900	C3–H3B	0.9900	C44–H44A	0.9900
C24–H24B	0.9900	C4–H4A	0.9900	C44–H44B	0.9900
C25–C26	1.559(4)	C4–H4B	0.9900	C45–C46	1.546(4)
C25–H25A	0.9900	C5–C6	1.530(3)	C45–H45A	0.9900
C25–H25B	0.9900	C5–H5A	0.9900	C45–H45B	0.9900
C26–C27	1.477(5)	C5–H5B	0.9900	C46–C47	1.510(4)
C26–H26A	0.9900	C6–C7	1.521(3)	C46–H46A	0.9900
C26–H26B	0.9900	C6–H6A	0.9900	C46–H46B	0.9900
C27–C28	1.510(4)	C6–H6B	0.9900	C47–C48	1.518(4)
C27–H27A	0.9900	C7–C8	1.525(3)	C47–H47A	0.9900
C27–H27B	0.9900	C7–H7A	0.9900	C47–H47B	0.9900
C28–C29	1.404(3)	C7–H7B	0.9900	C48–C53	1.406(3)
C28–C33	1.409(3)	C8–C13	1.400(3)	C48–C49	1.411(3)
C29–C30	1.365(4)	C8–C9	1.407(3)	C49–C50	1.376(4)
C29–H29	0.9500	C9–C10	1.377(4)	C49–H49	0.9500
C30–C31	1.385(5)	C9–H9	0.9500	C50–C51	1.379(4)
C30–H30	0.9500	C10–C11	1.383(4)	C50–H50	0.9500
C31–C32	1.379(3)	C10–H10	0.9500	C51–C52	1.377(3)
C31–H31	0.9500	C11–C12	1.376(3)	C51–H51	0.9500
C32–C33	1.401(3)	C11–H11	0.9500	C52–C53	1.406(3)
C32–H32	0.9500	C12–C13	1.408(3)	C52–H52	0.9500
C26B–H26C	0.9900	C12–H12	0.9500		

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A19.

C25–Si2–C33	104.49(10)	C5–Si1–C3	112.98(12)	C45–Si3–C41	113.68(12)
C25–Si2–C21	112.03(12)	C5–Si1–C13	104.72(10)	C53–Si3–C41	110.20(9)
C33–Si2–C21	109.52(9)	C3–Si1–C13	109.46(10)	C45–Si3–C43	113.29(12)
C25–Si2–C23	113.54(11)	C5–Si1–C1	107.71(10)	C53–Si3–C43	110.36(10)
C33–Si2–C23	111.74(9)	C3–Si1–C1	109.49(11)	C41–Si3–C43	105.81(11)
C21–Si2–C23	105.61(9)	C13–Si1–C1	112.44(9)	C42–O31–H31A	109.5
C22–O21–H21	109.5	C2–O1–H1	109.5	C44–O32–H32A	109.5
C24–O22–H22	109.5	C4–O2–H2	109.5	C42–C41–Si3	114.52(18)
C22–C21–Si2	115.66(15)	C2–C1–Si1	118.70(15)	C42–C41–H41A	108.6
C22–C21–H21A	108.4	C2–C1–H1A	107.6	Si3–C41–H41A	108.6
Si2–C21–H21A	108.4	Si1–C1–H1A	107.6	C42–C41–H41B	108.6
C22–C21–H21B	108.4	C2–C1–H1B	107.6	Si3–C41–H41B	108.6
Si2–C21–H21B	108.4	Si1–C1–H1B	107.6	H41A–C41–H41B	107.6
H21A–C21–H21B	107.4	H1A–C1–H1B	107.1	O31–C42–C41	114.2(2)
O21–C22–C21	109.83(17)	O1–C2–C1	108.59(18)	O31–C42–H42A	108.7
O21–C22–H22A	109.7	O1–C2–H2A	110.0	C41–C42–H42A	108.7
C21–C22–H22A	109.7	C1–C2–H2A	110.0	O31–C42–H42B	108.7
O21–C22–H22B	109.7	O1–C2–H2B	110.0	C41–C42–H42B	108.7
C21–C22–H22B	109.7	C1–C2–H2B	110.0	H42A–C42–H42B	107.6
H22A–C22–H22B	108.2	H2A–C2–H2B	108.4	C44–C43–Si3	115.25(18)
C24–C23–Si2	115.03(15)	C4–C3–Si1	115.04(18)	C44–C43–H43A	108.5
C24–C23–H23A	108.5	C4–C3–H3A	108.5	Si3–C43–H43A	108.5
Si2–C23–H23A	108.5	Si1–C3–H3A	108.5	C44–C43–H43B	108.5
C24–C23–H23B	108.5	C4–C3–H3B	108.5	Si3–C43–H43B	108.5
Si2–C23–H23B	108.5	Si1–C3–H3B	108.5	H43A–C43–H43B	107.5
H23A–C23–H23B	107.5	H3A–C3–H3B	107.5	O32–C44–C43	109.9(2)
O22–C24–C23	113.6(2)	O2–C4–C3	111.5(2)	O32–C44–H44A	109.7
O22–C24–H24A	108.9	O2–C4–H4A	109.3	C43–C44–H44A	109.7
C23–C24–H24A	108.9	C3–C4–H4A	109.3	O32–C44–H44B	109.7
O22–C24–H24B	108.9	O2–C4–H4B	109.3	C43–C44–H44B	109.7
C23–C24–H24B	108.9	C3–C4–H4B	109.3	H44A–C44–H44B	108.2
H24A–C24–H24B	107.7	H4A–C4–H4B	108.0	C46–C45–Si3	109.32(17)
C26–C25–Si2	109.81(17)	C6–C5–Si1	109.95(15)	C46–C45–H45A	109.8
C26–C25–H25A	109.7	C6–C5–H5A	109.7	Si3–C45–H45A	109.8
Si2–C25–H25A	109.7	Si1–C5–H5A	109.7	C46–C45–H45B	109.8
C26–C25–H25B	109.7	C6–C5–H5B	109.7	Si3–C45–H45B	109.8
Si2–C25–H25B	109.7	Si1–C5–H5B	109.7	H45A–C45–H45B	108.3
H25A–C25–H25B	108.2	H5A–C5–H5B	108.2	C47–C46–C45	115.0(2)
C27–C26–C25	115.6(2)	C7–C6–C5	112.89(18)	C47–C46–H46A	108.5
C27–C26–H26A	108.4	C7–C6–H6A	109.0	C45–C46–H46A	108.5

Fortsetzung Tab. A19.

C25–C26–H26A	108.4	C5–C6–H6A	109.0	C47–C46–H46B	108.5
C27–C26–H26B	108.4	C7–C6–H6B	109.0	C45–C46–H46B	108.5
C25–C26–H26B	108.4	C5–C6–H6B	109.0	H46A–C46–H46B	107.5
H26A–C26–H26B	107.4	H6A–C6–H6B	107.8	C46–C47–C48	117.4(2)
C26–C27–C28	119.2(2)	C6–C7–C8	116.43(19)	C46–C47–H47A	108.0
C26–C27–H27A	107.5	C6–C7–H7A	108.2	C48–C47–H47A	108.0
C28–C27–H27A	107.5	C8–C7–H7A	108.2	C46–C47–H47B	108.0
C26–C27–H27B	107.5	C6–C7–H7B	108.2	C48–C47–H47B	108.0
C28–C27–H27B	107.5	C8–C7–H7B	108.2	H47A–C47–H47B	107.2
H27A–C27–H27B	107.0	H7A–C7–H7B	107.3	C53–C48–C49	118.6(2)
C29–C28–C33	118.5(2)	C13–C8–C9	118.8(2)	C53–C48–C47	122.8(2)
C29–C28–C27	118.7(2)	C13–C8–C7	123.23(19)	C49–C48–C47	118.5(2)
C33–C28–C27	122.75(19)	C9–C8–C7	118.0(2)	C50–C49–C48	121.9(2)
C30–C29–C28	122.2(2)	C10–C9–C8	121.4(2)	C50–C49–H49	119.1
C30–C29–H29	118.9	C10–C9–H9	119.3	C48–C49–H49	119.1
C28–C29–H29	118.9	C8–C9–H9	119.3	C49–C50–C51	119.6(2)
C29–C30–C31	119.9(2)	C9–C10–C11	120.1(2)	C49–C50–H50	120.2
C29–C30–H30	120.0	C9–C10–H10	120.0	C51–C50–H50	120.2
C31–C30–H30	120.0	C11–C10–H10	120.0	C52–C51–C50	119.7(3)
C32–C31–C30	119.0(3)	C12–C11–C10	119.3(2)	C52–C51–H51	120.2
C32–C31–H31	120.5	C12–C11–H11	120.3	C50–C51–H51	120.2
C30–C31–H31	120.5	C10–C11–H11	120.3	C51–C52–C53	122.3(2)
C31–C32–C33	122.5(2)	C11–C12–C13	122.0(2)	C51–C52–H52	118.8
C31–C32–H32	118.8	C11–C12–H12	119.0	C53–C52–H52	118.8
C33–C32–H32	118.8	C13–C12–H12	119.0	C48–C53–C52	117.91(19)
C32–C33–C28	117.98(18)	C8–C13–C12	118.41(18)	C48–C53–Si3	122.74(17)
C32–C33–Si2	120.36(16)	C8–C13–Si1	121.04(15)	C52–C53–Si3	119.31(16)
C28–C33–Si2	121.66(16)	C12–C13–Si1	120.54(15)		
H26C–C26B–H26D	106.6	C45–Si3–C53	103.56(11)		

Tabelle A20: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **40**.

Donor–H⋯Akzeptor	D–H [Å]	H⋯A [Å]	D⋯A [Å]	D–H⋯A [°]
O1–H1⋯O21	0.84	1.83	2.657(3)	171
O2–H2⋯O22	0.84	1.87	2.697(3)	167
O21–H21⋯O1	0.84	1.83	2.675(3)	178
O22–H22⋯O32	0.84	1.90	2.703(3)	160
O31–H31A⋯O2	0.84	1.91	2.712(3)	159
O32–H32A⋯O31	0.84	1.87	2.702(3)	173

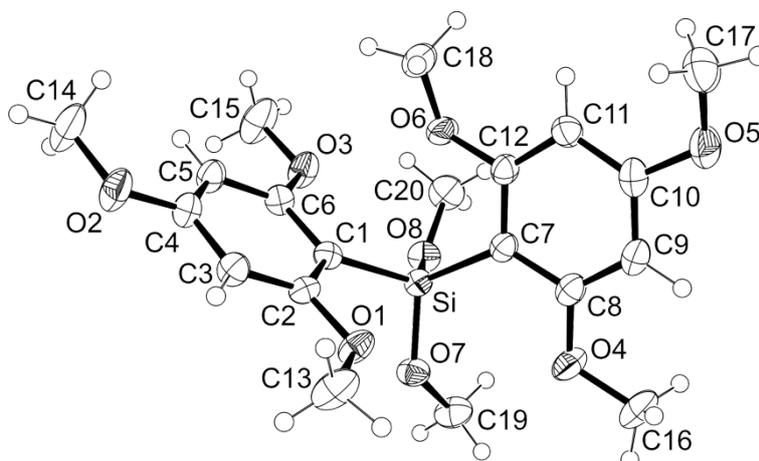
Verbindung **43**


Abb. A7: Molekülstruktur von **43** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **43**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	10267(2)	1474(1)	1184(1)	25(1)
C2	10765(2)	1126(1)	342(1)	25(1)
C3	10495(2)	1291(1)	-768(1)	31(1)
C4	9674(3)	1822(1)	-1068(1)	31(1)
C5	9144(3)	2186(1)	-283(1)	32(1)
C6	9452(2)	2005(1)	826(1)	28(1)
C7	9084(2)	573(1)	2774(1)	27(1)
C8	9524(2)	20(1)	3264(1)	30(1)
C9	8306(3)	-417(1)	3289(1)	33(1)
C10	6597(3)	-310(1)	2827(2)	34(1)
C11	6062(3)	225(1)	2335(2)	31(1)
C12	7333(2)	654(1)	2337(1)	28(1)
C13	12029(3)	228(1)	-137(2)	47(1)
C14	8518(4)	2469(1)	-2555(2)	56(1)
C15	8202(4)	2897(1)	1380(2)	57(1)
C16	11721(3)	-591(1)	4293(2)	49(1)
C17	3882(3)	-775(1)	2162(2)	48(1)
C18	5447(3)	1291(1)	1108(2)	40(1)
C19	13638(3)	972(1)	4027(2)	40(1)
C20	8901(3)	1909(1)	3977(2)	44(1)
O1	11516(2)	599(1)	691(1)	33(1)
O2	9418(2)	1942(1)	-2183(1)	42(1)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A21.

O3	8930(2)	2336(1)	1644(1)	38(1)
O4	11231(2)	-56(1)	3708(1)	40(1)
O5	5484(2)	-767(1)	2914(1)	47(1)
O6	6939(2)	1209(1)	1936(1)	36(1)
O7	12646(2)	1033(1)	2941(1)	32(1)
O8	10397(2)	1694(1)	3594(1)	33(1)
Si	10596(1)	1200(1)	2655(1)	25(1)

Tabelle A22: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **43**.

C1–C6	1.404(2)	C7–C12	1.398(3)	C13–O1	1.431(2)
C1–C2	1.408(2)	C7–C8	1.415(2)	C14–O2	1.429(2)
C1–Si	1.8784(16)	C7–Si	1.8809(18)	C15–O3	1.415(2)
C2–O1	1.3740(19)	C8–O4	1.366(2)	C16–O4	1.433(2)
C2–C3	1.388(2)	C8–C9	1.385(3)	C17–O5	1.422(3)
C3–C4	1.391(2)	C9–C10	1.384(3)	C18–O6	1.419(2)
C4–O2	1.370(2)	C10–O5	1.377(2)	C19–O7	1.423(2)
C4–C5	1.387(2)	C10–C11	1.392(2)	C20–O8	1.425(2)
C5–C6	1.397(2)	C11–C12	1.397(2)	O7–Si	1.6317(14)
C6–O3	1.3719(19)	C12–O6	1.3726(19)	O8–Si	1.6355(12)
C6–C1–C2	115.44(14)	C12–C7–C8	115.52(15)	C2–O1–C13	117.22(13)
C6–C1–Si	124.30(12)	C12–C7–Si	117.53(12)	C4–O2–C14	117.52(14)
C2–C1–Si	120.17(12)	C8–C7–Si	126.95(14)	C6–O3–C15	119.48(14)
O1–C2–C3	121.70(14)	O4–C8–C9	122.30(15)	C8–O4–C16	117.64(16)
O1–C2–C1	115.21(14)	O4–C8–C7	115.46(16)	C10–O5–C17	117.46(15)
C3–C2–C1	123.08(15)	C9–C8–C7	122.24(17)	C12–O6–C18	118.78(14)
C2–C3–C4	118.63(15)	C10–C9–C8	119.16(16)	C19–O7–Si	125.52(12)
O2–C4–C5	124.04(15)	O5–C10–C9	114.64(16)	C20–O8–Si	130.73(13)
O2–C4–C3	114.60(15)	O5–C10–C11	123.40(18)	O7–Si–O8	102.90(7)
C5–C4–C3	121.35(15)	C9–C10–C11	121.95(17)	O7–Si–C1	104.33(7)
C4–C5–C6	118.17(15)	C10–C11–C12	116.89(18)	O8–Si–C1	115.35(7)
O3–C6–C5	121.38(15)	O6–C12–C11	121.96(16)	O7–Si–C7	114.71(7)
O3–C6–C1	115.29(14)	O6–C12–C7	113.78(15)	O8–Si–C7	109.31(7)
C5–C6–C1	123.32(15)	C11–C12–C7	124.22(15)	C1–Si–C7	110.15(7)

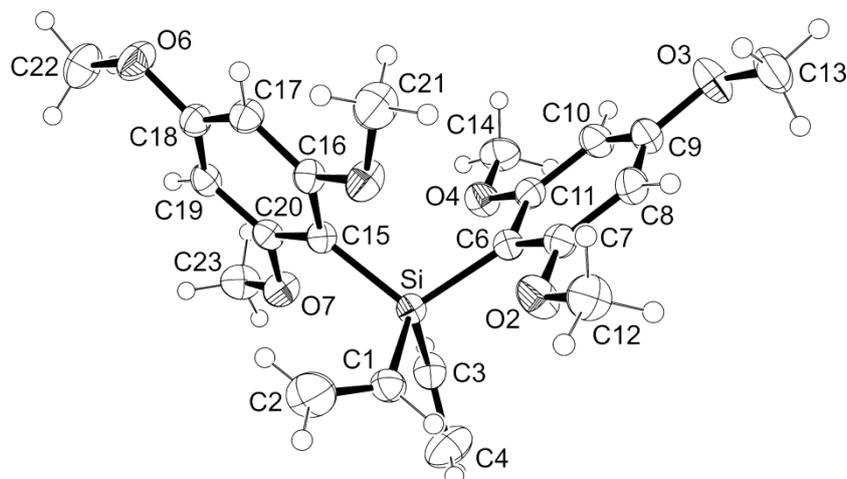
Verbindung **44**


Abb. A8: Molekülstruktur von **44** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A23: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **44**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	4063(2)	4289(1)	3548(1)	33(1)
C2	5674(2)	5047(2)	3439(2)	55(1)
C3	544(2)	3688(1)	2243(1)	34(1)
C4	242(3)	4509(2)	2868(2)	54(1)
C6	1594(2)	1458(1)	2996(1)	27(1)
C7	2222(2)	1079(1)	3943(1)	30(1)
C8	1602(2)	-179(1)	4210(1)	35(1)
C9	315(2)	-1082(1)	3493(1)	37(1)
C10	-377(2)	-762(1)	2541(1)	35(1)
C11	279(2)	498(1)	2305(1)	29(1)
C12	4246(2)	1722(2)	5568(1)	42(1)
C13	269(3)	-2729(2)	4626(2)	52(1)
C14	-1657(2)	-3(2)	642(1)	42(1)
C15	3640(2)	2989(1)	1444(1)	26(1)
C16	4947(2)	2391(1)	1613(1)	28(1)
C17	5857(2)	2190(1)	854(1)	31(1)
C18	5502(2)	2629(1)	-106(1)	30(1)
C19	4251(2)	3248(1)	-320(1)	29(1)
C20	3325(2)	3401(1)	461(1)	27(1)
C21	6162(3)	1148(2)	2772(2)	50(1)
C22	6279(3)	2897(2)	-1777(1)	50(1)

Fortsetzung Tab. A23.

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

C23	1473(2)	4250(2)	-718(1)	40(1)
O2	3485(2)	2023(1)	4607(1)	42(1)
O3	-388(2)	-2341(1)	3662(1)	52(1)
O4	-306(1)	903(1)	1385(1)	35(1)
O5	5265(1)	2041(1)	2592(1)	37(1)
O6	6481(2)	2403(1)	-800(1)	44(1)
O7	2046(1)	3973(1)	305(1)	36(1)
Si	2480(1)	3105(1)	2552(1)	24(1)

Tabelle A24: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **44**.

C1-C2	1.336(2)	C9-O3	1.3769(17)	C16-O5	1.3672(16)
C1-Si	1.8302(17)	C9-C10	1.393(2)	C16-C17	1.3851(19)
C3-C4	1.319(2)	C10-C11	1.3997(19)	C17-C18	1.391(2)
C3-Si	1.8678(14)	C11-O4	1.3712(17)	C18-O6	1.3680(17)
C6-C7	1.3993(19)	C12-O2	1.4124(18)	C18-C19	1.3945(19)
C6-C11	1.4108(19)	C13-O3	1.429(2)	C19-C20	1.4014(19)
C6-Si	1.8959(14)	C14-O4	1.4295(18)	C20-O7	1.3702(16)
C7-O2	1.3680(18)	C15-C20	1.3997(18)	C21-O5	1.4137(18)
C7-C8	1.4076(19)	C15-C16	1.4115(17)	C22-O6	1.422(2)
C8-C9	1.389(2)	C15-Si	1.8804(14)	C23-O7	1.4279(17)
C2-C1-Si	125.22(13)	O4-C11-C6	114.47(11)	O7-C20-C19	121.64(12)
C4-C3-Si	123.03(13)	C10-C11-C6	122.73(13)	C15-C20-C19	122.79(12)
C7-C6-C11	116.02(12)	C20-C15-C16	116.16(12)	C7-O2-C12	119.32(12)
C7-C6-Si	125.18(10)	C20-C15-Si	127.41(9)	C9-O3-C13	117.60(14)
C11-C6-Si	118.67(10)	C16-C15-Si	116.41(10)	C11-O4-C14	118.31(12)
O2-C7-C6	115.23(11)	O5-C16-C17	122.50(11)	C16-O5-C21	118.97(12)
O2-C7-C8	121.72(13)	O5-C16-C15	114.60(12)	C18-O6-C22	117.70(12)
C6-C7-C8	123.04(13)	C17-C16-C15	122.90(12)	C20-O7-C23	118.50(12)
C9-C8-C7	118.20(14)	C16-C17-C18	118.48(12)	C1-Si-C3	104.57(7)
O3-C9-C8	123.56(15)	O6-C18-C17	114.35(12)	C1-Si-C15	108.00(7)
O3-C9-C10	114.93(14)	O6-C18-C19	124.03(13)	C3-Si-C15	115.15(7)
C8-C9-C10	121.50(13)	C17-C18-C19	121.62(13)	C1-Si-C6	114.39(7)
C9-C10-C11	118.50(13)	C18-C19-C20	118.02(12)	C3-Si-C6	106.88(6)
O4-C11-C10	122.80(13)	O7-C20-C15	115.56(12)	C15-Si-C6	108.05(6)

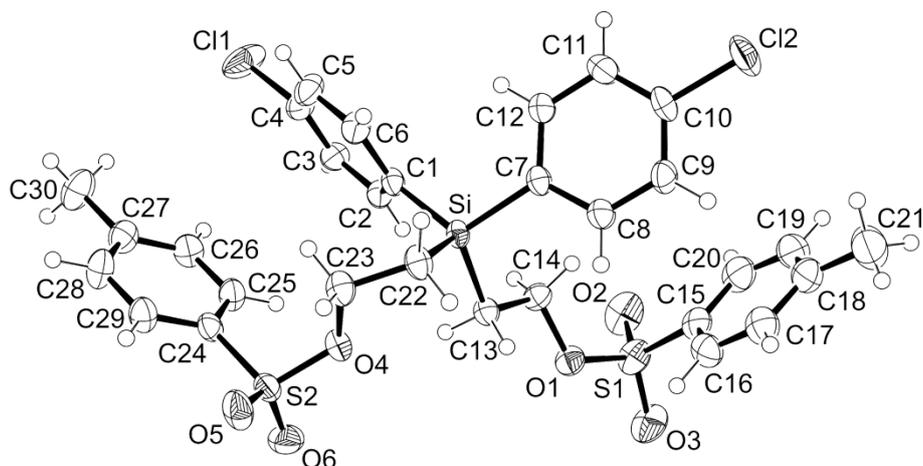
Verbindung **48**


Abb. A9: Molekülstruktur von **48** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A25: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **48**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	2101(2)	1578(2)	7637(1)	26(1)
C2	781(2)	990(2)	7682(1)	29(1)
C3	-540(2)	1599(2)	7556(1)	33(1)
C4	-557(2)	2821(2)	7393(1)	37(1)
C5	712(2)	3446(2)	7350(1)	41(1)
C6	2022(2)	2825(2)	7467(1)	34(1)
C7	5194(2)	679(2)	6744(1)	28(1)
C8	6481(2)	-77(2)	6688(1)	33(1)
C9	7477(2)	-173(2)	5935(1)	35(1)
C10	7180(2)	500(2)	5217(1)	36(1)
C11	5933(3)	1263(2)	5241(1)	48(1)
C12	4941(2)	1338(2)	6001(1)	40(1)
C13	3659(2)	-823(2)	8217(1)	29(1)
C14	3440(2)	-1745(2)	7548(1)	32(1)
C15	5764(3)	-3750(2)	6607(1)	39(1)
C16	6961(3)	-3446(2)	6989(1)	41(1)
C17	8304(3)	-3292(2)	6474(2)	47(1)
C18	8479(3)	-3454(2)	5585(2)	52(1)
C19	7257(4)	-3761(2)	5220(2)	61(1)
C20	5893(3)	-3904(2)	5714(2)	53(1)
C21	9939(4)	-3284(3)	5033(2)	75(1)
C22	4837(2)	1648(2)	8558(1)	32(1)

Fortsetzung Tab. A25.

C23	3868(2)	2154(2)	9352(1)	35(1)
C24	651(2)	2292(2)	10497(1)	30(1)
C25	-225(2)	1882(2)	9916(1)	35(1)
C26	-1459(2)	2580(2)	9751(1)	38(1)
C27	-1841(2)	3676(2)	10156(1)	38(1)
C28	-954(3)	4062(2)	10739(2)	44(1)
C29	294(2)	3386(2)	10914(1)	38(1)
C30	-3196(3)	4422(2)	9973(2)	54(1)
C11	-2227(1)	3593(1)	7258(1)	68(1)
C12	8397(1)	339(1)	4252(1)	55(1)
O1	3826(2)	-2946(1)	7908(1)	36(1)
O2	2940(2)	-4029(2)	6739(1)	61(1)
O3	4326(2)	-5055(1)	7816(1)	56(1)
O4	3129(2)	1146(1)	9808(1)	31(1)
O5	3031(2)	2065(2)	11234(1)	48(1)
O6	1776(2)	229(1)	11021(1)	48(1)
S1	4093(1)	-4033(1)	7269(1)	43(1)
S2	2201(1)	1393(1)	10720(1)	32(1)
Si	3896(1)	765(1)	7792(1)	25(1)

Tabelle A26: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **48**.

C1–C6	1.395(2)	C11–C12	1.383(3)	C24–C29	1.380(3)
C1–C2	1.399(3)	C13–C14	1.508(2)	C24–C25	1.385(3)
C1–Si	1.861(2)	C13–Si	1.8743(18)	C24–S2	1.746(2)
C2–C3	1.379(3)	C14–O1	1.469(2)	C25–C26	1.374(3)
C3–C4	1.366(3)	C15–C16	1.376(3)	C26–C27	1.376(3)
C4–C5	1.381(3)	C15–C20	1.383(3)	C27–C28	1.384(3)
C4–C11	1.735(2)	C15–S1	1.759(2)	C27–C30	1.499(3)
C5–C6	1.372(3)	C16–C17	1.385(3)	C28–C29	1.378(3)
C7–C12	1.385(3)	C17–C18	1.377(3)	O1–S1	1.5557(14)
C7–C8	1.391(3)	C18–C19	1.383(4)	O2–S1	1.4218(19)
C7–Si	1.8726(18)	C18–C21	1.502(4)	O3–S1	1.4193(17)
C8–C9	1.378(3)	C19–C20	1.386(4)	O4–S2	1.5616(13)
C9–C10	1.373(3)	C22–C23	1.506(3)	O5–S2	1.4224(16)
C10–C11	1.369(3)	C22–Si	1.880(2)	O6–S2	1.4173(16)
C10–C12	1.7386(19)	C23–O4	1.457(2)		

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A26.

C6–C1–C2	116.78(17)	C16–C15–C20	120.5(2)	C14–O1–S1	117.66(11)
C6–C1–Si	120.49(14)	C16–C15–S1	119.47(16)	C23–O4–S2	118.07(11)
C2–C1–Si	122.73(13)	C20–C15–S1	119.91(19)	O3–S1–O2	119.00(11)
C3–C2–C1	122.23(16)	C15–C16–C17	119.6(2)	O3–S1–O1	103.99(9)
C4–C3–C2	118.64(18)	C18–C17–C16	121.5(2)	O2–S1–O1	110.31(10)
C3–C4–C5	121.41(18)	C17–C18–C19	117.6(2)	O3–S1–C15	109.27(11)
C3–C4–C11	118.63(16)	C17–C18–C21	121.0(3)	O2–S1–C15	109.03(12)
C5–C4–C11	119.94(15)	C19–C18–C21	121.3(2)	O1–S1–C15	104.18(9)
C6–C5–C4	119.27(17)	C18–C19–C20	122.4(2)	O6–S2–O5	118.58(10)
C5–C6–C1	121.66(18)	C15–C20–C19	118.4(3)	O6–S2–O4	104.01(9)
C12–C7–C8	117.14(17)	C23–C22–Si	116.32(14)	O5–S2–O4	109.38(9)
C12–C7–Si	123.21(15)	O4–C23–C22	107.56(14)	O6–S2–C24	110.02(10)
C8–C7–Si	119.65(14)	C29–C24–C25	120.79(18)	O5–S2–C24	109.15(9)
C9–C8–C7	122.15(18)	C29–C24–S2	119.82(15)	O4–S2–C24	104.74(8)
C10–C9–C8	118.55(19)	C25–C24–S2	119.38(14)	C1–Si–C7	111.18(8)
C11–C10–C9	121.50(17)	C26–C25–C24	119.41(17)	C1–Si–C13	112.31(9)
C11–C10–C12	119.72(16)	C25–C26–C27	121.10(19)	C7–Si–C13	107.88(8)
C9–C10–C12	118.76(16)	C26–C27–C28	118.46(19)	C1–Si–C22	109.29(9)
C10–C11–C12	119.01(19)	C26–C27–C30	120.4(2)	C7–Si–C22	105.86(8)
C11–C12–C7	121.65(19)	C28–C27–C30	121.12(19)	C13–Si–C22	110.11(9)
C14–C13–Si	115.53(12)	C29–C28–C27	121.78(18)		
O1–C14–C13	106.94(15)	C28–C29–C24	118.47(19)		

Verbindung 54

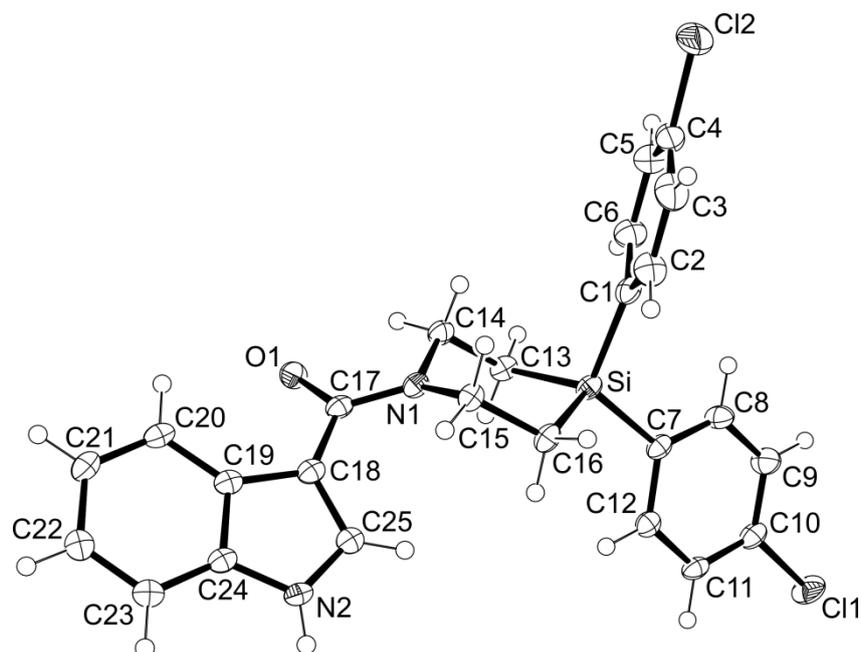


Abb. A10: Molekülstruktur von **54** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **54**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	1396(1)	9088(2)	-7(2)	22(1)
C2	1219(1)	9854(2)	951(2)	31(1)
C3	676(1)	9590(3)	1465(2)	37(1)
C4	307(1)	8544(3)	1007(2)	33(1)
C5	451(1)	7780(2)	44(2)	35(1)
C6	996(1)	8053(2)	-455(2)	30(1)
C7	2078(1)	10078(2)	-2199(2)	20(1)
C8	1499(1)	10048(2)	-3124(2)	25(1)
C9	1447(1)	10574(2)	-4364(2)	28(1)
C10	1986(1)	11144(2)	-4674(2)	23(1)
C11	2568(1)	11197(2)	-3786(2)	21(1)
C12	2610(1)	10657(2)	-2559(2)	21(1)
C13	2550(1)	7696(2)	-507(2)	21(1)
C14	2744(1)	7262(2)	929(2)	22(1)
C15	2994(1)	9388(2)	1964(2)	20(1)
C16	2772(1)	10203(2)	729(2)	22(1)
C17	3805(1)	7626(2)	2292(2)	19(1)
C18	4345(1)	8459(2)	2869(2)	19(1)

Fortsetzung Tab. A27.

C19	4882(1)	8077(2)	3892(2)	19(1)
C20	5014(1)	7031(2)	4739(2)	22(1)
C21	5595(1)	6990(2)	5631(2)	24(1)
C22	6051(1)	7973(2)	5703(2)	24(1)
C23	5931(1)	9022(2)	4893(2)	21(1)
C24	5345(1)	9059(2)	3993(2)	19(1)
C25	4513(1)	9615(2)	2410(2)	20(1)
Cl1	1939(1)	11808(1)	-6220(1)	34(1)
Cl2	-366(1)	8171(1)	1660(1)	49(1)
N1	3226(1)	8126(2)	1687(2)	19(1)
N2	5103(1)	9976(2)	3077(2)	20(1)
O1	3889(1)	6452(1)	2324(2)	24(1)
Si	2181(1)	9314(1)	-551(1)	19(1)

Tabelle A28: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **54**.

C1–C2	1.394(3)	C9–C10	1.386(3)	C17–C18	1.465(3)
C1–C6	1.396(3)	C10–C11	1.379(3)	C18–C25	1.377(3)
C1–Si	1.879(2)	C10–Cl1	1.741(2)	C18–C19	1.442(3)
C2–C3	1.395(3)	C11–C12	1.386(3)	C19–C20	1.401(3)
C3–C4	1.374(4)	C13–C14	1.537(3)	C19–C24	1.411(3)
C4–C5	1.369(3)	C13–Si	1.866(2)	C20–C21	1.379(3)
C4–Cl2	1.749(2)	C14–N1	1.467(2)	C21–C22	1.404(3)
C5–C6	1.391(3)	C15–N1	1.463(2)	C22–C23	1.379(3)
C7–C8	1.393(3)	C15–C16	1.536(3)	C23–C24	1.391(3)
C7–C12	1.399(3)	C16–Si	1.876(2)	C24–N2	1.378(3)
C7–Si	1.869(2)	C17–O1	1.245(2)	C25–N2	1.352(3)
C8–C9	1.390(3)	C17–N1	1.361(3)		
C2–C1–C6	117.0(2)	C9–C10–Cl1	119.93(16)	C20–C21–C22	121.27(19)
C2–C1–Si	122.04(17)	C10–C11–C12	118.77(18)	C23–C22–C21	121.17(19)
C6–C1–Si	120.62(16)	C11–C12–C7	121.69(19)	C22–C23–C24	117.38(19)
C1–C2–C3	121.9(2)	C14–C13–Si	108.57(13)	N2–C24–C23	129.54(18)
C4–C3–C2	118.6(2)	N1–C14–C13	110.89(16)	N2–C24–C19	107.93(17)
C5–C4–C3	121.8(2)	N1–C15–C16	113.26(15)	C23–C24–C19	122.53(18)
C5–C4–Cl2	118.6(2)	C15–C16–Si	111.19(13)	N2–C25–C18	110.23(18)
C3–C4–Cl2	119.58(19)	O1–C17–N1	120.28(18)	C17–N1–C15	124.44(16)
C4–C5–C6	118.9(2)	O1–C17–C18	119.04(18)	C17–N1–C14	117.97(16)
C5–C6–C1	121.8(2)	N1–C17–C18	120.64(17)	C15–N1–C14	116.17(16)
C8–C7–C12	117.73(18)	C25–C18–C19	106.40(17)	C25–N2–C24	109.24(17)

Fortsetzung Tab. A28.

C8–C7–Si	122.93(15)	C25–C18–C17	128.18(18)	C13–Si–C7	112.36(9)
C12–C7–Si	119.27(15)	C19–C18–C17	124.31(18)	C13–Si–C16	102.81(9)
C9–C8–C7	121.54(19)	C20–C19–C24	118.76(18)	C7–Si–C16	111.92(9)
C10–C9–C8	118.69(19)	C20–C19–C18	135.02(19)	C13–Si–C1	105.65(9)
C11–C10–C9	121.57(18)	C24–C19–C18	106.21(17)	C7–Si–C1	113.10(9)
C11–C10–C11	118.50(15)	C21–C20–C19	118.88(19)	C16–Si–C1	110.36(9)

Tabelle A29: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **54**.

Donor–H⋯Akzeptor	D–H [Å]	H⋯A [Å]	D⋯A [Å]	D–H⋯A [°]
N(2)–H(2N)⋯O(1)	0.86(2)	1.92(2)	2.738(2)	158(2)

Verbindung 72

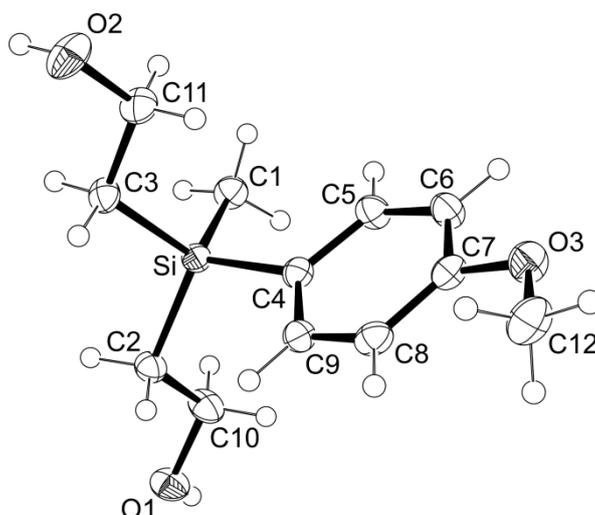


Abb. A11: Molekülstruktur von **72** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **72**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	8494(2)	3541(1)	-549(2)	27(1)
C2	6538(2)	3035(1)	2724(2)	25(1)
C3	4424(2)	3011(1)	-923(2)	26(1)
C4	4768(2)	4034(1)	1018(2)	22(1)
C5	5257(2)	4478(1)	24(2)	25(1)
C6	4128(2)	4925(1)	98(2)	27(1)
C7	2436(2)	4937(1)	1157(2)	24(1)
C8	1930(2)	4511(1)	2204(2)	26(1)
C9	3106(2)	4067(1)	2113(2)	25(1)
C10	8242(2)	3247(1)	3807(2)	31(1)
C11	3781(2)	3302(1)	-2587(2)	30(1)
C12	-512(2)	5392(1)	1956(2)	37(1)
O1	8523(2)	2953(1)	5408(2)	32(1)
O2	2385(2)	3030(1)	-3680(2)	38(1)
O3	1352(2)	5384(1)	1056(2)	32(1)
Si	6084(1)	3405(1)	588(1)	20(1)

Tabelle A31: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **72**.

C1–Si	1.8743(14)	C4–C5	1.4105(17)	C8–C9	1.4026(19)
C2–C10	1.5142(19)	C4–Si	1.8860(13)	C10–O1	1.4325(17)
C2–Si	1.8891(14)	C5–C6	1.3887(19)	C11–O2	1.4353(17)
C3–C11	1.5198(19)	C6–C7	1.3939(19)	C12–O3	1.4314(17)
C3–Si	1.8939(13)	C7–O3	1.3741(15)		
C4–C9	1.3956(18)	C7–C8	1.3965(19)		
O1–C10–C2	110.81(11)	C2–Si–C3	109.09(6)	C6–C7–C8	120.17(12)
O2–C11–C3	114.26(12)	C2–Si–C4	111.83(6)	C7–O3–C12	117.29(12)
O3–C7–C6	115.37(12)	C3–Si–C4	106.69(6)	C7–C8–C9	118.86(12)
O3–C7–C8	124.45(12)	C4–C9–C8	122.51(12)	C9–C4–Si	122.34(9)
C1–Si–C2	109.72(6)	C5–C4–Si	120.34(9)	C9–C4–C5	116.66(11)
C1–Si–C3	110.41(7)	C5–C6–C7	119.67(12)	C10–C2–Si	113.08(9)
C1–Si–C4	109.07(6)	C6–C5–C4	122.05(12)	C11–C3–Si	113.02(9)

Tabelle A32: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **72**.

Donor–H \cdots Akzeptor	D–H [\AA]	H \cdots A [\AA]	D \cdots A [\AA]	D–H \cdots A [$^\circ$]
O1–H1 \cdots O2	0.84(3)	1.89(3)	2.7122(16)	164(2)
O2–H2 \cdots O1	0.88(2)	1.88(2)	2.7472(17)	168(2)

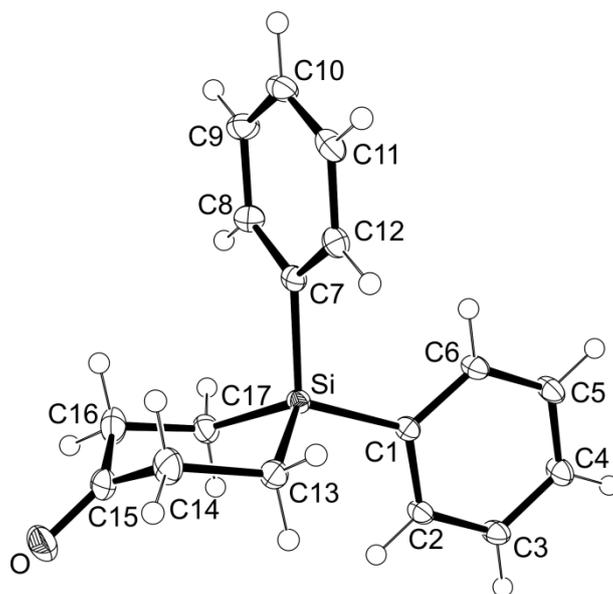
Verbindung **78**


Abb. A12: Molekülstruktur von **78** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A33: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **78**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	6127(2)	5478(1)	2789(1)	14(1)
C2	5494(2)	6164(1)	2202(1)	16(1)
C3	6597(2)	6792(1)	2417(1)	19(1)
C4	8371(2)	6746(1)	3235(1)	21(1)
C5	9030(2)	6075(1)	3827(1)	20(1)
C6	7919(2)	5447(1)	3608(1)	17(1)
C7	5702(1)	3830(1)	3455(1)	15(1)
C8	5356(2)	3626(1)	4597(1)	18(1)
C9	6160(2)	2998(1)	5296(1)	21(1)
C10	7332(2)	2562(1)	4863(1)	21(1)
C11	7721(2)	2754(1)	3745(1)	21(1)
C12	6909(2)	3381(1)	3046(1)	17(1)
C13	3778(2)	4385(1)	742(1)	19(1)
C14	2178(2)	3828(1)	460(1)	25(1)
C15	617(2)	4092(1)	903(1)	24(1)
C16	970(2)	4268(1)	2317(1)	26(1)
C17	2413(2)	4879(1)	2836(1)	20(1)
O	-918(1)	4132(1)	157(1)	36(1)
Si	4568(1)	4653(1)	2479(1)	13(1)

Tabelle A34: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **78**.

C1–C2	1.4029(15)	C7–C8	1.4005(16)	C13–C14	1.5473(17)
C1–C6	1.4044(15)	C7–C12	1.4051(16)	C13–Si	1.8685(12)
C1–Si	1.8712(12)	C7–Si	1.8733(11)	C14–C15	1.508(2)
C2–C3	1.3880(16)	C8–C9	1.3945(16)	C15–O	1.2208(15)
C3–C4	1.3939(15)	C9–C10	1.3847(18)	C15–C16	1.516(2)
C4–C5	1.3856(17)	C10–C11	1.3864(19)	C16–C17	1.5434(17)
C5–C6	1.3913(16)	C11–C12	1.3936(17)	C17–Si	1.8705(12)
C2–C1–C6	117.66(10)	C12–C7–Si	120.78(9)	C14–C15–C16	118.54(11)
C2–C1–Si	119.49(8)	C9–C8–C7	121.45(11)	C15–C16–C17	113.99(11)
C6–C1–Si	122.84(8)	C10–C9–C8	119.85(12)	C16–C17–Si	111.25(9)
C3–C2–C1	121.40(10)	C9–C10–C11	120.12(11)	C13–Si–C17	103.29(6)
C2–C3–C4	119.73(11)	C10–C11–C12	119.87(11)	C13–Si–C1	112.29(5)
C5–C4–C3	120.07(11)	C11–C12–C7	121.31(11)	C17–Si–C1	111.06(5)
C4–C5–C6	119.96(10)	C14–C13–Si	111.20(8)	C13–Si–C7	109.04(5)
C5–C6–C1	121.18(10)	C15–C14–C13	113.96(11)	C17–Si–C7	110.20(5)
C8–C7–C12	117.40(10)	O–C15–C14	121.18(13)	C1–Si–C7	110.72(5)
C8–C7–Si	121.80(9)	O–C15–C16	120.20(13)		

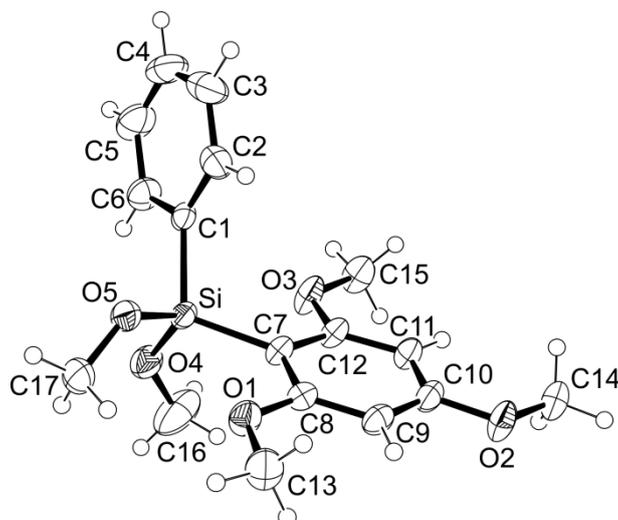
Verbindung **87**


Abb. A13: Molekülstruktur von **87** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A35: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **87**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	897(2)	-136(1)	3032(1)	27(1)
C2	-200(2)	-956(2)	1944(1)	38(1)
C3	-1263(2)	-2393(2)	1733(2)	52(1)
C4	-1248(2)	-3032(2)	2595(2)	54(1)
C5	-161(3)	-2248(2)	3680(2)	54(1)
C6	907(2)	-815(2)	3893(1)	40(1)
C7	3518(2)	2269(1)	2442(1)	28(1)
C8	3532(2)	3369(1)	1878(1)	29(1)
C9	4628(2)	3579(2)	1191(1)	32(1)
C10	5752(2)	2675(2)	1068(1)	33(1)
C11	5840(2)	1595(2)	1624(1)	32(1)
C12	4726(2)	1429(2)	2312(1)	30(1)
C13	2409(3)	5384(2)	1529(2)	49(1)
C14	7982(2)	2087(2)	226(1)	44(1)
C15	5906(2)	-498(2)	2837(1)	43(1)
C16	5254(3)	3071(3)	5174(2)	78(1)
C17	232(3)	3914(2)	3674(2)	46(1)
O1	2421(2)	4230(1)	2058(1)	37(1)
O2	6764(2)	2956(1)	371(1)	44(1)
O3	4760(2)	438(1)	2931(1)	40(1)
O4	3341(2)	2480(1)	4687(1)	42(1)
O5				
Si				

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A35.

O5	306(1)	2505(1)	3176(1)	34(1)
Si	2083(1)	1852(1)	3363(1)	26(1)

Tabelle A36: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **87**.

C1–C6	1.3910(19)	C7–C12	1.4062(18)	C12–O3	1.3653(16)
C1–C2	1.394(2)	C7–Si	1.8748(13)	C13–O1	1.4229(18)
C1–Si	1.8650(14)	C8–O1	1.3706(16)	C14–O2	1.4361(19)
C2–C3	1.394(2)	C8–C9	1.3972(17)	C15–O3	1.4283(17)
C3–C4	1.369(3)	C9–C10	1.396(2)	C16–O4	1.393(2)
C4–C5	1.382(3)	C10–O2	1.3716(15)	C17–O5	1.4216(17)
C5–C6	1.393(2)	C10–C11	1.3868(19)	O4–Si	1.6310(12)
C7–C8	1.4058(18)	C11–C12	1.4034(17)	O5–Si	1.6367(11)
C6–C1–C2	117.39(13)	O1–C8–C9	122.40(11)	C8–O1–C13	118.25(11)
C6–C1–Si	120.37(11)	O1–C8–C7	115.64(11)	C10–O2–C14	117.68(11)
C2–C1–Si	121.83(10)	C9–C8–C7	121.96(12)	C12–O3–C15	118.79(10)
C1–C2–C3	121.11(15)	C10–C9–C8	118.96(12)	C16–O4–Si	129.51(11)
C4–C3–C2	120.48(16)	O2–C10–C11	123.24(13)	C17–O5–Si	128.97(11)
C3–C4–C5	119.59(15)	O2–C10–C9	114.74(12)	O4–Si–O5	107.85(6)
C4–C5–C6	120.02(16)	C11–C10–C9	122.01(11)	O4–Si–C1	110.15(6)
C1–C6–C5	121.41(15)	C10–C11–C12	117.10(12)	O5–Si–C1	100.83(6)
C8–C7–C12	116.15(11)	O3–C12–C11	121.94(12)	O4–Si–C7	110.79(6)
C8–C7–Si	126.13(10)	O3–C12–C7	114.30(10)	O5–Si–C7	114.30(6)
C12–C7–Si	117.71(9)	C11–C12–C7	123.75(12)	C1–Si–C7	112.43(6)

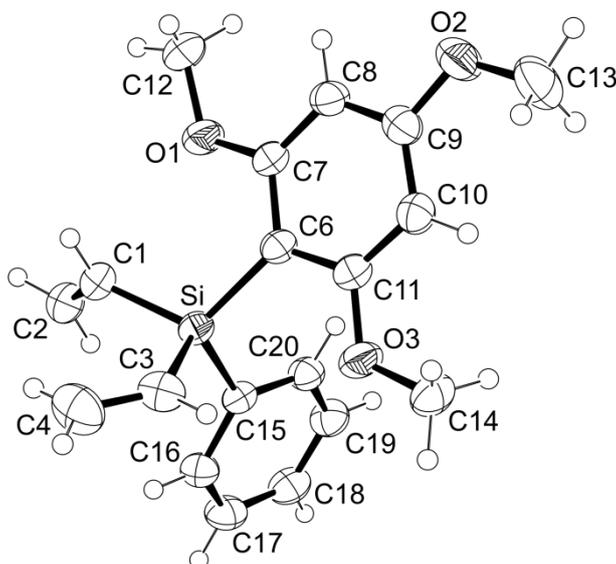
Verbindung **92**


Abb. A14: Molekülstruktur von **92** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A37: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **92**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	1833(1)	10041(2)	515(1)	42(1)
C2	1721(1)	11523(2)	126(1)	49(1)
C3	1602(1)	6606(2)	-269(1)	43(1)
C4	734(1)	6865(2)	-354(1)	62(1)
C6	3323(1)	7319(1)	974(1)	32(1)
C7	3548(1)	7959(2)	1842(1)	34(1)
C8	4107(1)	7103(2)	2493(1)	38(1)
C9	4470(1)	5577(2)	2283(1)	40(1)
C10	4293(1)	4897(2)	1434(1)	40(1)
C11	3726(1)	5796(2)	799(1)	35(1)
C12	3270(1)	10100(2)	2879(1)	60(1)
C13	5375(1)	3221(2)	2796(1)	64(1)
C14	3830(1)	3622(2)	-283(1)	50(1)
C15	3008(1)	9030(1)	-861(1)	31(1)
C16	2497(1)	9442(2)	-1673(1)	38(1)
C17	2887(1)	10192(2)	-2354(1)	45(1)
C18	3791(1)	10541(2)	-2240(1)	45(1)
C19	4314(1)	10121(2)	-1450(1)	43(1)
C20	3923(1)	9364(2)	-771(1)	36(1)
O1	3187(1)	9486(1)	1993(1)	50(1)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A37.

O2	5007(1)	4832(1)	2967(1)	56(1)
O3	3524(1)	5244(1)	-60(1)	46(1)
Si	2461(1)	8246(1)	99(1)	32(1)

Tabelle A38: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **92**.

C1–C2	1.323(2)	C7–C8	1.3933(16)	C14–O3	1.4299(16)
C1–Si	1.8738(14)	C8–C9	1.3910(18)	C15–C20	1.3986(17)
C3–C4	1.319(2)	C9–O2	1.3676(15)	C15–C16	1.4057(16)
C3–Si	1.8777(13)	C9–C10	1.3926(17)	C15–Si	1.8769(12)
C6–C11	1.4013(16)	C10–C11	1.4006(17)	C16–C17	1.3920(18)
C6–C7	1.4125(15)	C11–O3	1.3737(14)	C17–C18	1.385(2)
C6–Si	1.8862(12)	C12–O1	1.4217(16)	C18–C19	1.3886(19)
C7–O1	1.3670(15)	C13–O2	1.438(2)	C19–C20	1.3934(17)
C2–C1–Si	125.00(11)	C8–C9–C10	121.32(11)	C18–C19–C20	119.71(12)
C4–C3–Si	124.15(13)	C9–C10–C11	117.65(11)	C19–C20–C15	121.45(11)
C11–C6–C7	115.67(10)	O3–C11–C10	121.97(11)	C7–O1–C12	118.61(11)
C11–C6–Si	118.97(8)	O3–C11–C6	114.23(10)	C9–O2–C13	117.16(11)
C7–C6–Si	125.11(9)	C10–C11–C6	123.80(10)	C11–O3–C14	118.48(10)
O1–C7–C8	122.41(10)	C20–C15–C16	117.68(10)	C1–Si–C15	107.61(6)
O1–C7–C6	115.27(10)	C20–C15–Si	121.30(8)	C1–Si–C3	105.71(7)
C8–C7–C6	122.32(11)	C16–C15–Si	120.78(9)	C15–Si–C3	111.11(5)
C9–C8–C7	119.19(11)	C17–C16–C15	120.96(12)	C1–Si–C6	113.35(5)
O2–C9–C8	114.80(11)	C18–C17–C16	120.17(11)	C15–Si–C6	110.13(5)
O2–C9–C10	123.88(12)	C17–C18–C19	120.01(12)	C3–Si–C6	108.88(6)

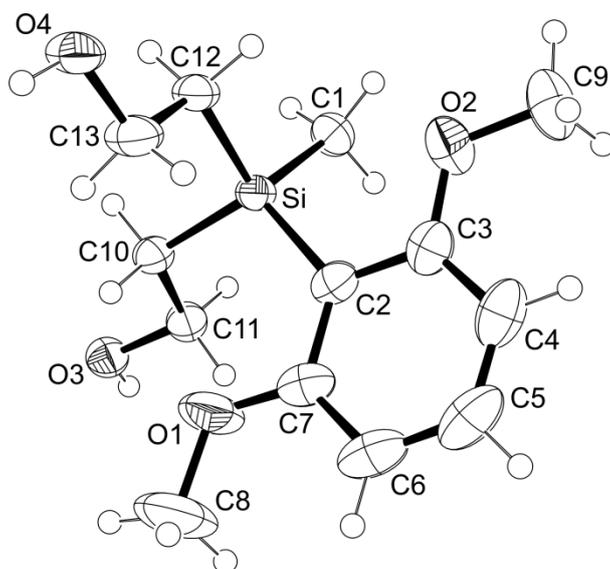
Verbindung **93**


Abb. A15: Molekülstruktur von **93** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A39: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **93**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	2450(1)	4978(2)	67(1)	40(1)
C2	3332(1)	8476(2)	960(1)	36(1)
C3	4319(1)	8387(2)	818(1)	41(1)
C4	5299(2)	9214(2)	1386(1)	54(1)
C5	5274(2)	10189(3)	2090(1)	63(1)
C6	4315(2)	10383(3)	2241(1)	60(1)
C7	3344(2)	9542(2)	1669(1)	46(1)
C8	2285(3)	10732(4)	2460(2)	100(1)
C9	5234(2)	7156(3)	-68(2)	59(1)
C10	909(1)	7126(2)	585(1)	34(1)
C11	1150(1)	6110(2)	1449(1)	36(1)
C12	1512(1)	8297(2)	-973(1)	36(1)
C13	1300(2)	10146(2)	-923(1)	50(1)
O1	2350(1)	9709(2)	1754(1)	63(1)
O2	4243(1)	7458(2)	70(1)	52(1)
O3	188(1)	6090(1)	1665(1)	37(1)
O4	774(1)	10881(2)	-1808(1)	48(1)
Si	2073(1)	7224(1)	176(1)	30(1)

Tabelle A40: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **93**.

C1–Si	1.8748(15)	C4–C5	1.379(3)	C10–C11	1.5209(18)
C2–C3	1.402(2)	C5–C6	1.381(3)	C10–Si	1.8868(15)
C2–C7	1.411(2)	C6–C7	1.405(2)	C11–O3	1.4350(18)
C2–Si	1.9054(15)	C7–O1	1.369(2)	C12–C13	1.500(2)
C3–O2	1.376(2)	C8–O1	1.421(2)	C12–Si	1.8896(14)
C3–C4	1.405(2)	C9–O2	1.422(2)	C13–O4	1.4298(18)
C3–C2–C7	116.54(14)	C5–C6–C7	118.98(18)	C7–O1–C8	119.79(17)
C3–C2–Si	118.69(11)	O1–C7–C6	122.63(16)	C3–O2–C9	118.13(15)
C7–C2–Si	124.75(13)	O1–C7–C2	115.71(14)	C1–Si–C10	105.88(7)
O2–C3–C2	114.65(13)	C6–C7–C2	121.66(18)	C1–Si–C12	110.53(7)
O2–C3–C4	122.89(17)	C11–C10–Si	115.69(10)	C10–Si–C12	107.61(7)
C2–C3–C4	122.45(17)	O3–C11–C10	109.93(11)	C1–Si–C2	111.39(7)
C5–C4–C3	118.46(19)	C13–C12–Si	113.34(10)	C10–Si–C2	113.63(7)
C4–C5–C6	121.79(17)	O4–C13–C12	111.81(12)	C12–Si–C2	107.74(7)

Tabelle A41: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **93**.

Donor–H⋯Akzeptor	D–H [Å]	H⋯A [Å]	D⋯A [Å]	D–H⋯A [°]
O3–H3O⋯O4	0.81(2)	1.93(2)	2.7410(16)	177(2)
O4–H4O⋯O3	0.87(2)	1.90(3)	2.7636(18)	178(2)

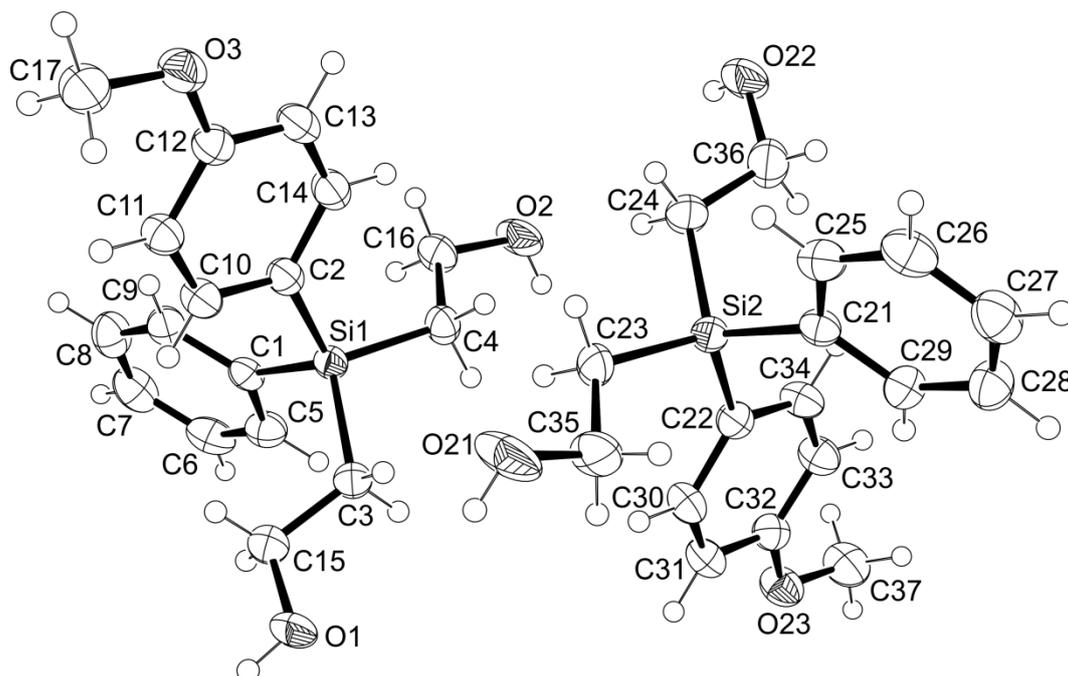
Verbindung **95**


Abb. A16: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **95** im Kristall (*Molekül I*, links; *Molekül II*, rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt die relative Orientierung der *Moleküle I* und *II* im Kristall wieder.

Tabelle A42: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **95**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	5745(4)	-1030(4)	1211(1)	29(1)
C2	3401(4)	1415(4)	1249(1)	30(1)
C3	3429(5)	-853(4)	2130(1)	35(1)
C4	6695(4)	1882(4)	2029(1)	34(1)
C5	6841(5)	-1945(4)	1426(1)	38(1)
C6	7590(5)	-2953(5)	1117(2)	46(1)
C7	7272(6)	-3066(5)	584(2)	48(1)
C8	6198(5)	-2179(5)	362(2)	45(1)
C9	5447(5)	-1168(4)	671(1)	34(1)
C10	1809(5)	505(4)	987(1)	34(1)
C11	658(4)	1237(4)	712(1)	33(1)
C12	1102(5)	2928(4)	700(1)	32(1)
C13	2691(5)	3860(4)	951(1)	37(1)
C14	3808(5)	3110(4)	1218(1)	35(1)
C15	2279(6)	-2505(5)	1943(1)	49(1)

Fortsetzung Tab. A42.

C16	8285(5)	2674(5)	1741(1)	40(1)
C17	-1541(5)	2839(5)	176(2)	46(1)
O1	1143(4)	-3158(3)	2332(1)	46(1)
O2	9679(4)	3699(3)	2075(1)	51(1)
O3	63(4)	3775(3)	452(1)	41(1)
Si1	4812(1)	366(1)	1644(1)	27(1)
C21	4370(4)	6220(4)	3810(1)	30(1)
C22	6672(4)	3770(4)	3720(1)	31(1)
C23	3386(5)	3507(4)	2931(1)	36(1)
C24	6694(5)	6223(4)	2884(1)	37(1)
C25	3305(5)	7207(4)	3624(1)	37(1)
C26	2576(5)	8162(5)	3958(2)	43(1)
C27	2880(6)	8157(5)	4490(2)	46(1)
C28	3919(5)	7179(5)	4684(1)	44(1)
C29	4656(5)	6236(4)	4348(1)	34(1)
C30	6198(5)	2066(4)	3746(1)	37(1)
C31	7270(5)	1268(4)	4015(1)	39(1)
C32	8879(5)	2162(4)	4268(1)	33(1)
C33	9375(5)	3842(4)	4259(1)	38(1)
C34	8273(5)	4619(4)	3985(1)	37(1)
C35	1844(5)	2540(5)	3193(2)	50(1)
C36	7998(8)	7719(6)	3105(2)	70(2)
C37	11454(6)	2157(5)	4803(2)	51(1)
O21	364(5)	1872(4)	2835(2)	70(1)
O22	9029(4)	8643(3)	2734(1)	52(1)
O23	9861(4)	1267(3)	4518(1)	43(1)
Si2	5291(1)	4898(1)	3346(1)	29(1)

Tabelle A43: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **95**.

C1–C9	1.406(4)	C11–C12	1.396(5)	C24–C36	1.480(6)
C1–C5	1.410(4)	C12–O3	1.375(4)	C24–Si2	1.894(4)
C1–Si1	1.889(3)	C12–C13	1.397(5)	C25–C26	1.391(5)
C2–C10	1.404(4)	C13–C14	1.386(5)	C26–C27	1.393(6)
C2–C14	1.406(5)	C15–O1	1.426(5)	C27–C28	1.398(5)
C2–Si1	1.887(3)	C16–O2	1.426(4)	C28–C29	1.392(5)
C3–C15	1.503(5)	C17–O3	1.432(5)	C30–C31	1.392(5)
C3–Si1	1.890(3)	C21–C29	1.405(4)	C31–C32	1.400(5)
C4–C16	1.511(5)	C21–C25	1.410(5)	C32–O23	1.375(4)
C4–Si1	1.888(3)	C21–Si2	1.890(3)	C32–C33	1.387(5)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A43.

C5–C6	1.393(5)	C22–C34	1.398(5)	C33–C34	1.401(5)
C6–C7	1.390(6)	C22–C30	1.411(5)	C35–O21	1.421(5)
C7–C8	1.389(6)	C22–Si2	1.885(3)	C36–O22	1.432(5)
C8–C9	1.396(5)	C23–C35	1.496(5)	C37–O23	1.424(5)
C10–C11	1.405(4)	C23–Si2	1.889(3)		
C9–C1–C5	117.3(3)	O1–C15–C3	110.1(3)	C29–C28–C27	120.0(3)
C9–C1–Si1	122.8(2)	O2–C16–C4	112.3(3)	C28–C29–C21	121.8(3)
C5–C1–Si1	119.9(2)	C12–O3–C17	117.0(3)	C31–C30–C22	122.0(3)
C10–C2–C14	116.6(3)	C2–Si1–C4	111.47(15)	C30–C31–C32	119.8(3)
C10–C2–Si1	120.0(2)	C2–Si1–C1	110.12(14)	O23–C32–C33	124.5(3)
C14–C2–Si1	123.4(2)	C4–Si1–C1	109.48(15)	O23–C32–C31	115.7(3)
C15–C3–Si1	117.2(2)	C2–Si1–C3	109.90(16)	C33–C32–C31	119.8(3)
C16–C4–Si1	117.0(2)	C4–Si1–C3	106.21(15)	C32–C33–C34	119.3(3)
C6–C5–C1	121.4(3)	C1–Si1–C3	109.58(15)	C22–C34–C33	122.7(3)
C7–C6–C5	120.1(3)	C29–C21–C25	117.1(3)	O21–C35–C23	111.2(3)
C8–C7–C6	119.9(3)	C29–C21–Si2	122.6(2)	O22–C36–C24	114.5(3)
C7–C8–C9	120.1(4)	C25–C21–Si2	120.3(2)	C32–O23–C37	116.7(3)
C8–C9–C1	121.3(3)	C34–C22–C30	116.3(3)	C22–Si2–C23	113.33(16)
C2–C10–C11	122.2(3)	C34–C22–Si2	120.2(3)	C22–Si2–C21	109.28(14)
C12–C11–C10	119.2(3)	C30–C22–Si2	123.5(2)	C23–Si2–C21	108.91(15)
O3–C12–C11	124.2(3)	C35–C23–Si2	118.3(2)	C22–Si2–C24	110.43(16)
O3–C12–C13	116.1(3)	C36–C24–Si2	117.7(3)	C23–Si2–C24	105.49(16)
C11–C12–C13	119.7(3)	C26–C25–C21	121.5(3)	C21–Si2–C24	109.30(16)
C14–C13–C12	120.1(3)	C25–C26–C27	120.3(3)		
C13–C14–C2	122.2(3)	C26–C27–C28	119.4(3)		

Tabelle A44: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **95**.

Donor–H⋯Akzeptor	D–H [Å]	H⋯A [Å]	D⋯A [Å]	D–H⋯A [°]
O1–H1⋯O2	0.84	1.82	2.662(4)	176
O2–H2⋯O21	0.84	1.87	2.703(5)	173
O21–H21⋯O22	0.84	1.85	2.676(4)	166
O22–H22⋯O1	0.84	1.88	2.721(4)	177

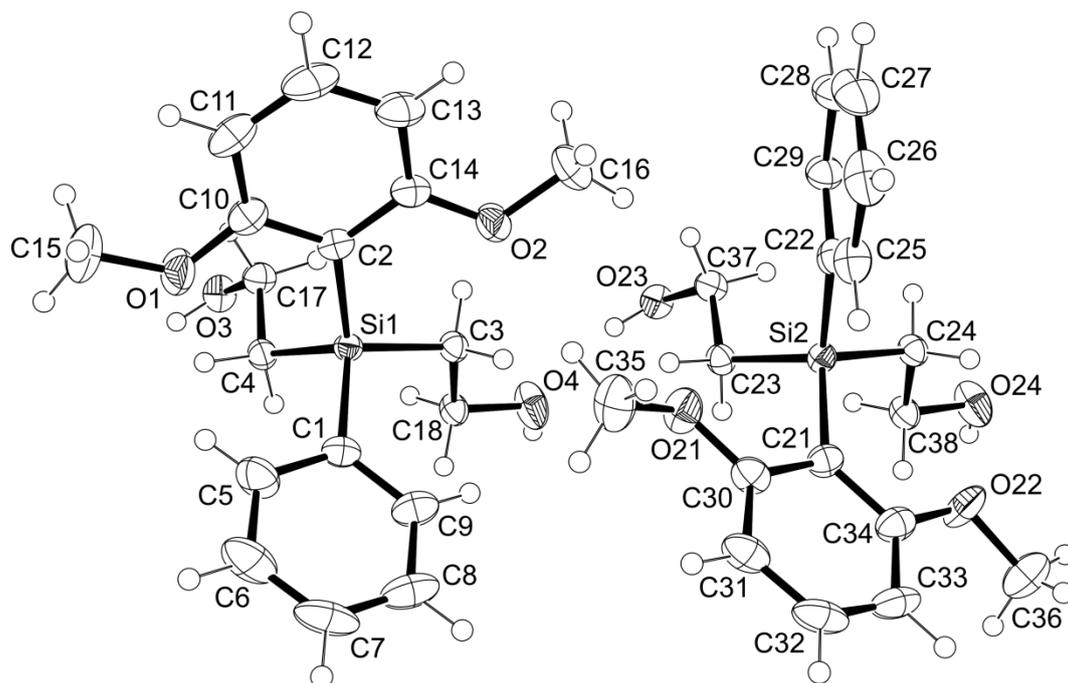
Verbindung **96**


Abb. A17: Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **96** im Kristall (*Molekül I*, links; *Molekül II*, rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt die relative Orientierung der *Moleküle I* und *II* im Kristall wieder.

Tabelle A45: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **96**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	5662(1)	1086(1)	2066(1)	26(1)
C2	5006(1)	2561(1)	4028(1)	26(1)
C3	5064(1)	3273(1)	2040(1)	24(1)
C4	2942(1)	1142(1)	1919(1)	24(1)
C5	5408(2)	8(1)	2192(2)	42(1)
C6	6127(2)	-699(2)	1841(2)	53(1)
C7	7106(2)	-346(2)	1367(2)	50(1)
C8	7370(2)	703(2)	1225(2)	48(1)
C9	6651(2)	1414(2)	1574(1)	37(1)
C10	4438(2)	1818(1)	4542(1)	32(1)
C11	4644(2)	2169(2)	5628(1)	43(1)
C12	5453(2)	3282(2)	6224(1)	47(1)
C13	6058(2)	4040(2)	5765(1)	40(1)
C14	5842(1)	3676(1)	4675(1)	29(1)
C15	3132(2)	-123(2)	4336(2)	50(1)

Fortsetzung Tab. A45.

C16	7181(2)	5552(2)	4748(2)	45(1)
O3	784(1)	1292(1)	1586(1)	31(1)
O4	4920(1)	3895(1)	570(1)	47(1)
C21	10610(1)	5997(1)	1952(1)	28(1)
C22	10054(1)	7577(1)	3872(1)	25(1)
C23	7887(1)	6105(1)	1830(1)	24(1)
C24	9979(1)	8253(1)	1951(1)	25(1)
C25	11059(2)	7424(1)	4453(1)	34(1)
C26	11396(2)	7936(2)	5539(2)	46(1)
C27	10725(2)	8587(2)	6067(1)	49(1)
C28	9729(2)	8750(2)	5515(1)	43(1)
C29	9408(2)	8260(1)	4427(1)	32(1)
C30	10349(2)	4986(1)	2212(1)	31(1)
C31	11043(2)	4230(1)	1963(1)	38(1)
C32	12018(2)	4494(2)	1456(1)	43(1)
C33	12314(2)	5468(2)	1175(1)	40(1)
C34	11610(2)	6216(1)	1434(1)	33(1)
C35	9266(2)	4022(2)	3266(2)	49(1)
C36	12674(2)	7375(2)	506(2)	68(1)
O23	5730(1)	6242(1)	1455(1)	29(1)
O24	9845(1)	8952(1)	523(1)	46(1)
C18	4528(1)	2906(1)	876(1)	26(1)
C17	2026(1)	1778(1)	2274(1)	28(1)
O1	3670(1)	722(1)	3892(1)	43(1)
O2	6445(1)	4364(1)	4166(1)	37(1)
O21	9366(1)	4803(1)	2719(1)	39(1)
O22	11878(1)	7223(1)	1225(1)	46(1)
C37	6978(1)	6764(1)	2133(1)	27(1)
C38	9488(2)	7931(1)	786(1)	28(1)
Si1	4678(1)	2027(1)	2544(1)	20(1)
Si2	9638(1)	6965(1)	2399(1)	21(1)

Tabelle A46: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **96**.

C1–C9	1.394(3)	C11–C12	1.388(3)	C24–C38	1.522(2)
C1–C5	1.404(2)	C12–C13	1.381(3)	C24–Si2	1.8958(15)
C1–Si1	1.8910(16)	C13–C14	1.397(2)	C25–C26	1.394(3)
C2–C10	1.410(2)	C14–O2	1.369(2)	C26–C27	1.385(3)
C2–C14	1.415(2)	C15–O1	1.427(2)	C27–C28	1.383(3)
C2–Si1	1.9001(16)	C16–O2	1.433(2)	C28–C29	1.395(2)
C3–C18	1.521(2)	O3–C17	1.4415(18)	C30–O21	1.373(2)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A46.

C3–Si1	1.8969(15)	O4–C18	1.4294(18)	C30–C31	1.403(2)
C4–C17	1.525(2)	C21–C34	1.403(2)	C31–C32	1.380(3)
C4–Si1	1.8962(16)	C21–C30	1.415(2)	C32–C33	1.386(3)
C5–C6	1.399(3)	C21–Si2	1.8951(16)	C33–C34	1.405(2)
C6–C7	1.377(3)	C22–C29	1.402(2)	C34–O22	1.372(2)
C7–C8	1.378(3)	C22–C25	1.406(2)	C35–O21	1.418(2)
C8–C9	1.403(3)	C22–Si2	1.8861(16)	C36–O22	1.425(3)
C10–O1	1.379(2)	C23–C37	1.522(2)	O23–C37	1.4399(18)
C10–C11	1.394(2)	C23–Si2	1.8946(16)	O24–C38	1.4294(19)
C9–C1–C5	117.22(15)	C34–C21–C30	116.59(14)	O4–C18–C3	108.69(12)
C9–C1–Si1	122.38(12)	C34–C21–Si2	126.25(12)	O3–C17–C4	114.12(12)
C5–C1–Si1	120.40(13)	C30–C21–Si2	117.06(12)	C10–O1–C15	119.37(14)
C10–C2–C14	116.36(14)	C29–C22–C25	117.51(14)	C14–O2–C16	119.36(13)
C10–C2–Si1	119.98(11)	C29–C22–Si2	120.63(11)	C30–O21–C35	118.54(14)
C14–C2–Si1	123.63(12)	C25–C22–Si2	121.76(13)	C34–O22–C36	118.37(17)
C18–C3–Si1	113.30(10)	C37–C23–Si2	115.48(10)	O23–C37–C23	114.21(12)
C17–C4–Si1	113.69(10)	C38–C24–Si2	113.71(10)	O24–C38–C24	109.17(12)
C6–C5–C1	121.1(2)	C26–C25–C22	120.85(18)	C1–Si1–C4	107.95(7)
C7–C6–C5	120.3(2)	C27–C26–C25	120.36(17)	C1–Si1–C3	109.38(8)
C6–C7–C8	119.87(17)	C28–C27–C26	119.96(16)	C4–Si1–C3	105.64(7)
C7–C8–C9	120.0(2)	C27–C28–C29	119.83(19)	C1–Si1–C2	109.40(7)
C1–C9–C8	121.51(18)	C28–C29–C22	121.45(16)	C4–Si1–C2	112.70(8)
O1–C10–C11	122.66(16)	O21–C30–C31	122.84(15)	C3–Si1–C2	111.63(7)
O1–C10–C2	115.09(14)	O21–C30–C21	114.91(13)	C22–Si2–C23	113.62(8)
C11–C10–C2	122.25(16)	C31–C30–C21	122.26(17)	C22–Si2–C21	107.91(7)
C12–C11–C10	118.87(18)	C32–C31–C30	118.41(17)	C23–Si2–C21	109.25(7)
C13–C12–C11	121.47(16)	C31–C32–C33	122.02(16)	C22–Si2–C24	106.24(7)
C12–C13–C14	119.02(16)	C32–C33–C34	118.68(18)	C23–Si2–C24	105.59(7)
O2–C14–C13	122.32(15)	O22–C34–C21	115.62(15)	C21–Si2–C24	114.35(8)
O2–C14–C2	115.67(13)	O22–C34–C33	122.32(17)		
C13–C14–C2	121.99(16)	C21–C34–C33	122.03(17)		

Tabelle A47: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **96**.

Donor–H⋯Akzeptor	D–H [Å]	H⋯A [Å]	D⋯A [Å]	D–H⋯A [°]
O3–H3O⋯O24	0.86(2)	1.92(2)	2.7386(19)	159(2)
O4–H4O⋯O23	0.76(3)	1.99(3)	2.7393(18)	166(3)
O23–H23O⋯O4	0.86(2)	1.89(2)	2.7208(19)	163(2)
O24–H24O⋯O3	0.80(3)	2.02(3)	2.8085(19)	169(3)

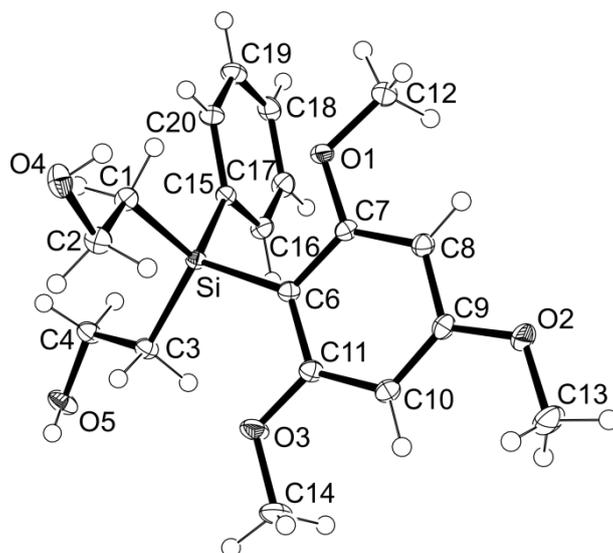
Verbindung **97**


Abb. A18: Molekülstruktur von **97** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A48: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **97**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	2083(1)	6720(1)	2120(1)	15(1)
C2	918(1)	6551(1)	1551(1)	18(1)
C3	1792(1)	9345(1)	3072(1)	15(1)
C4	2048(1)	9039(1)	4100(1)	17(1)
C6	2443(1)	9225(1)	1158(1)	12(1)
C7	3192(1)	8847(1)	602(1)	13(1)
C8	3242(1)	9418(1)	-238(1)	15(1)
C9	2504(1)	10406(1)	-553(1)	15(1)
C10	1724(1)	10810(1)	-51(1)	15(1)
C11	1703(1)	10206(1)	792(1)	14(1)
C12	4863(1)	7695(1)	594(1)	24(1)
C13	1848(1)	11870(1)	-1779(1)	30(1)
C14	231(1)	11602(1)	1018(1)	22(1)
C15	4074(1)	8369(1)	2932(1)	12(1)
C16	4594(1)	9488(1)	3315(1)	16(1)
C17	5705(1)	9498(1)	3775(1)	18(1)
C18	6318(1)	8375(1)	3864(1)	19(1)
C19	5820(1)	7248(1)	3492(1)	18(1)
C20	4710(1)	7247(1)	3031(1)	15(1)
O1	3874(1)	7860(1)	947(1)	16(1)

ANHANG A: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

Fortsetzung Tab. A48.

O2	2619(1)	10916(1)	-1378(1)	20(1)
O3	944(1)	10544(1)	1312(1)	22(1)
O4	712(1)	5261(1)	1230(1)	20(1)
O5	1462(1)	9885(1)	4602(1)	22(1)
Si	2576(1)	8413(1)	2318(1)	11(1)

Tabelle A49: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **97**.

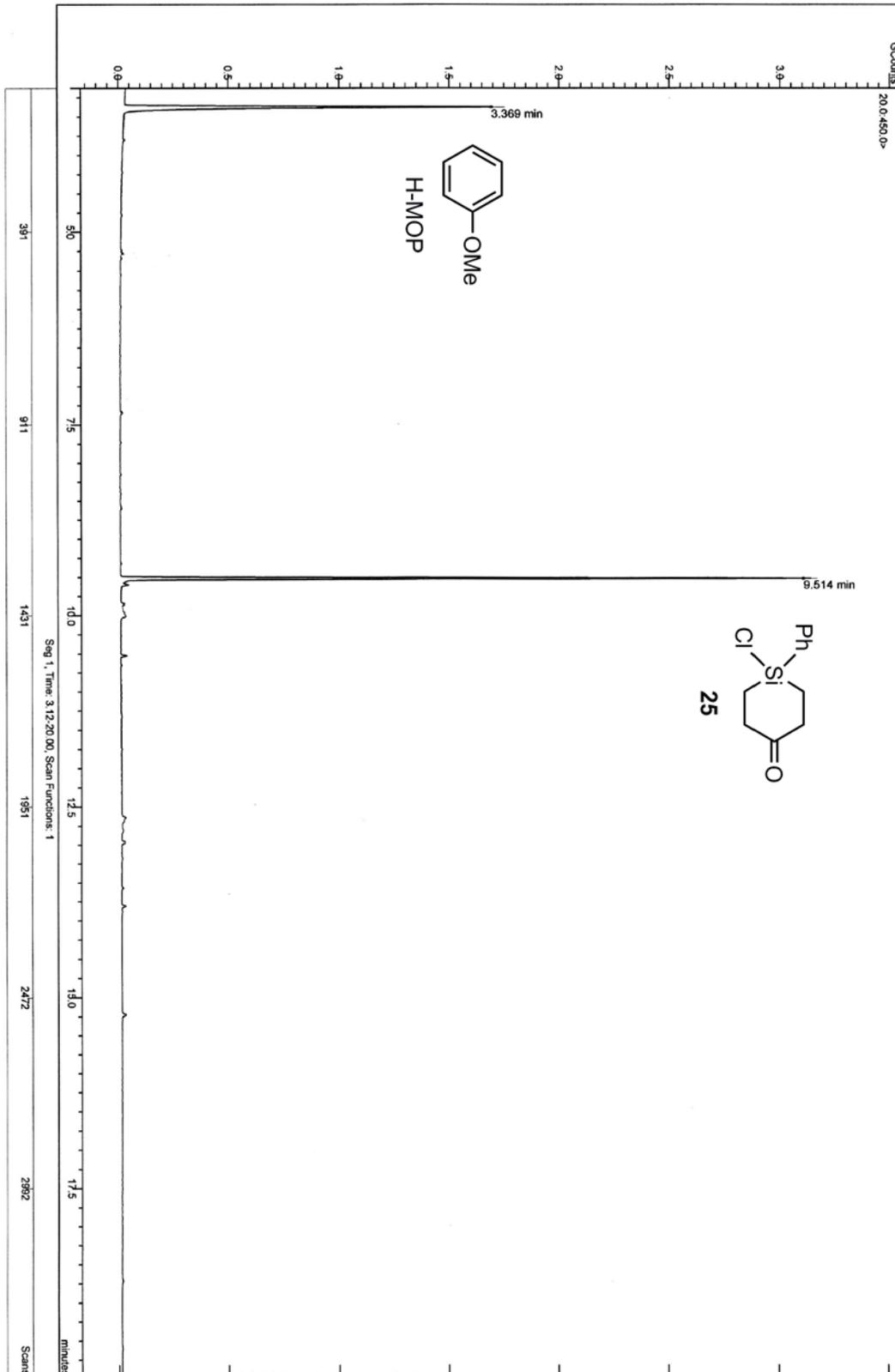
C1–C2	1.5173(12)	C7–O1	1.3645(10)	C14–O3	1.4272(11)
C1–Si	1.8809(9)	C7–C8	1.3904(11)	C15–C16	1.4006(11)
C2–O4	1.4394(11)	C8–C9	1.3940(12)	C15–C20	1.4049(11)
C3–C4	1.5221(12)	C9–O2	1.3648(10)	C15–Si	1.8825(8)
C3–Si	1.8880(8)	C9–C10	1.3928(12)	C16–C17	1.3968(12)
C4–O5	1.4398(11)	C10–C11	1.4027(12)	C17–C18	1.3905(13)
C6–C11	1.4071(11)	C11–O3	1.3708(10)	C18–C19	1.3925(13)
C6–C7	1.4114(11)	C12–O1	1.4291(11)	C19–C20	1.3959(12)
C6–Si	1.8910(8)	C13–O2	1.4229(12)		
C2–C1–Si	115.75(6)	O2–C9–C8	114.33(7)	C18–C19–C20	120.11(8)
O4–C2–C1	112.03(7)	C10–C9–C8	121.36(8)	C19–C20–C15	121.29(8)
C4–C3–Si	117.02(6)	C9–C10–C11	118.32(8)	C7–O1–C12	117.36(7)
O5–C4–C3	111.17(7)	O3–C11–C10	121.27(7)	C9–O2–C13	117.87(8)
C11–C6–C7	115.39(7)	O3–C11–C6	115.67(7)	C11–O3–C14	118.48(7)
C11–C6–Si	127.51(6)	C10–C11–C6	123.06(8)	C1–Si–C15	107.75(4)
C7–C6–Si	117.07(6)	C16–C15–C20	117.42(7)	C1–Si–C3	113.19(4)
O1–C7–C8	121.71(7)	C16–C15–Si	119.81(6)	C15–Si–C3	107.11(4)
O1–C7–C6	114.82(7)	C20–C15–Si	122.77(6)	C1–Si–C6	108.57(4)
C8–C7–C6	123.47(7)	C17–C16–C15	121.65(8)	C15–Si–C6	110.19(4)
C7–C8–C9	118.37(8)	C18–C17–C16	119.85(8)	C3–Si–C6	109.99(4)
O2–C9–C10	124.31(8)	C17–C18–C19	119.68(8)		

Tabelle A50: Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **97**.

Donor–H⋯Akzeptor	D–H [Å]	H⋯A [Å]	D⋯A [Å]	D–H⋯A [°]
O4–H10⋯O5	0.847(16)	1.925(16)	2.7500(11)	164.4(16)
O5–H20⋯O4	0.806(17)	1.935(17)	2.7365(11)	172.5(16)

11 Anhang B: Daten der GC-MS- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Verbindung 25

Abb. B1: GC-MS-Studien: Gaschromatogramm der Mischung von 25 und H-MOP.



ANHANG B: DATEN DER GC-MS- UND NMR-SPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN
 VON VERBINDUNG **25**

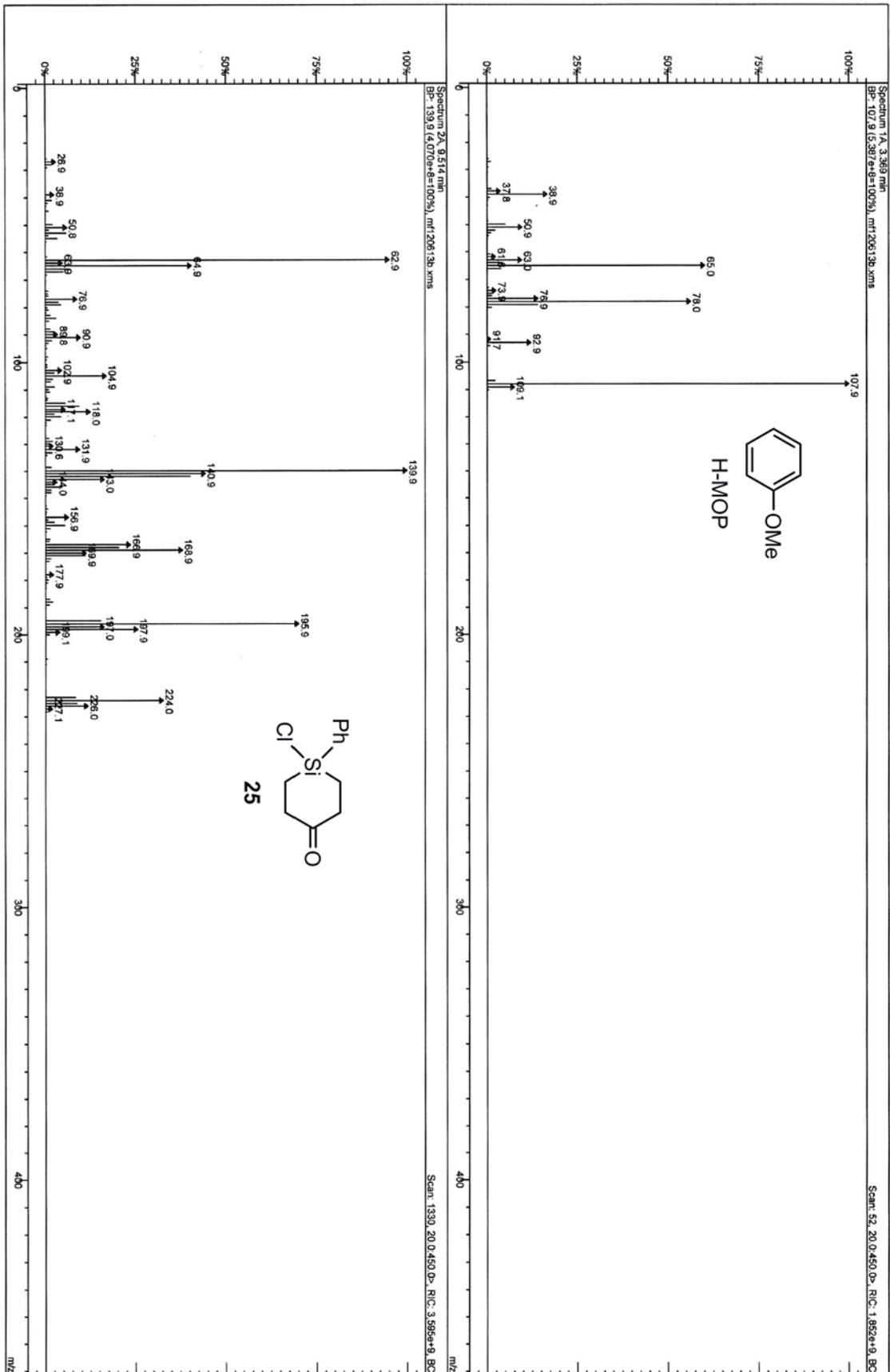


Abb. B2: GC-MS-Studien: Massenspektren von **25** und H-MOP.

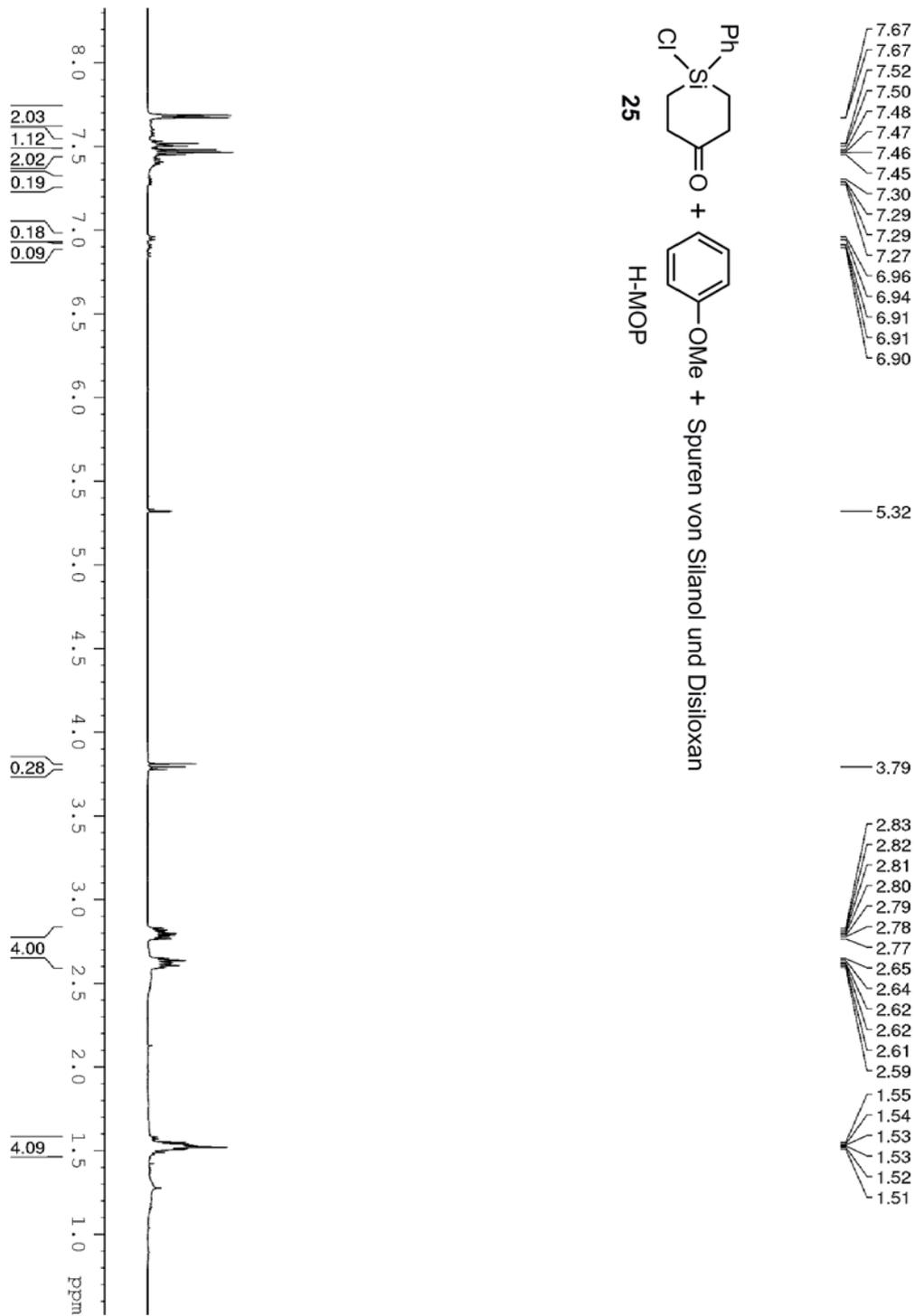


Abb. B3: ^1H -NMR-Spektrum der Mischung von **25** und H-MOP (ein Großteil des H-MOPs wurde während der Aufarbeitung entfernt).

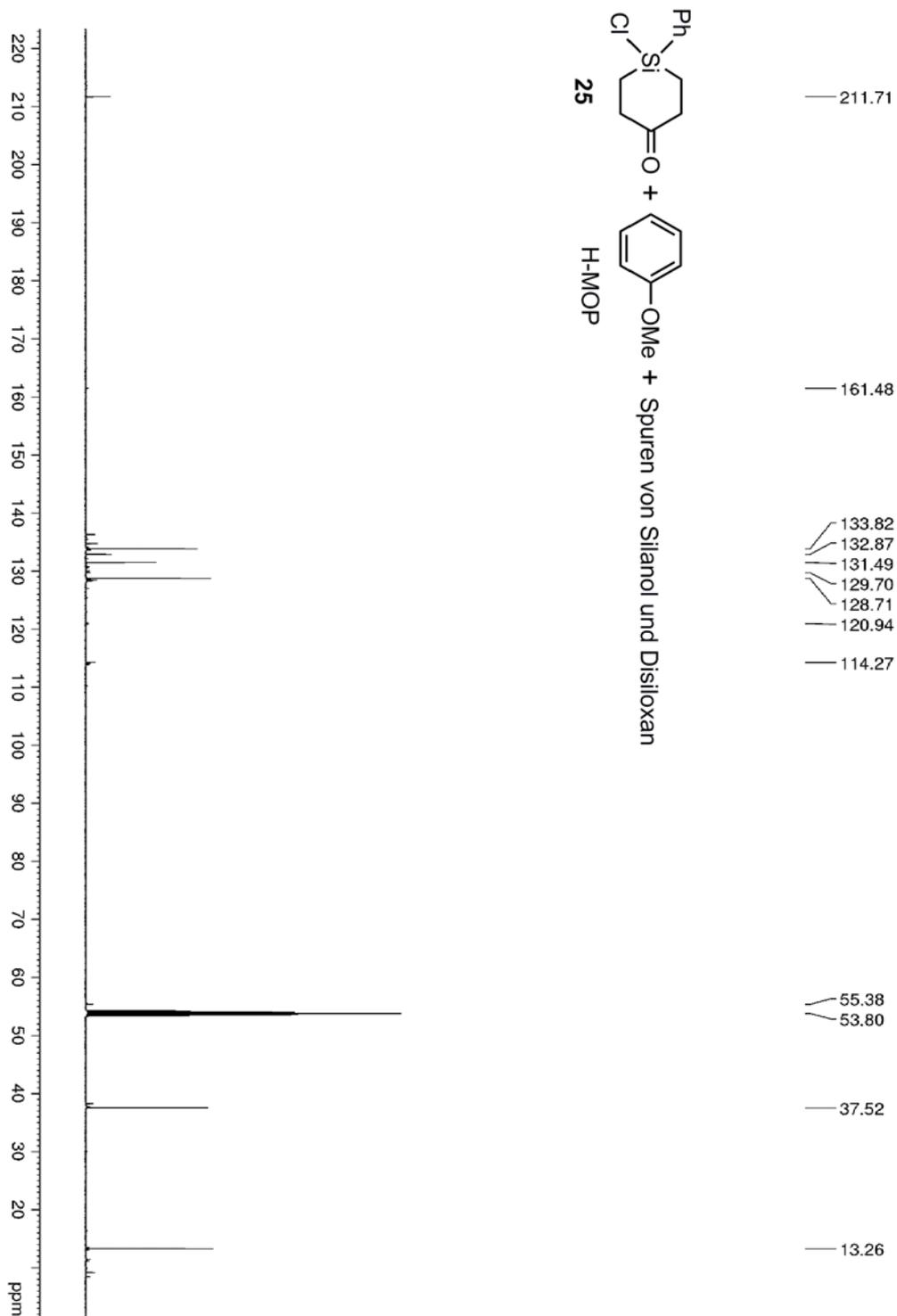


Abb. B4: ^{13}C -NMR-Spektrum der Mischung von **25** und H-MOP (ein Großteil des H-MOPs wurde während der Aufarbeitung entfernt).

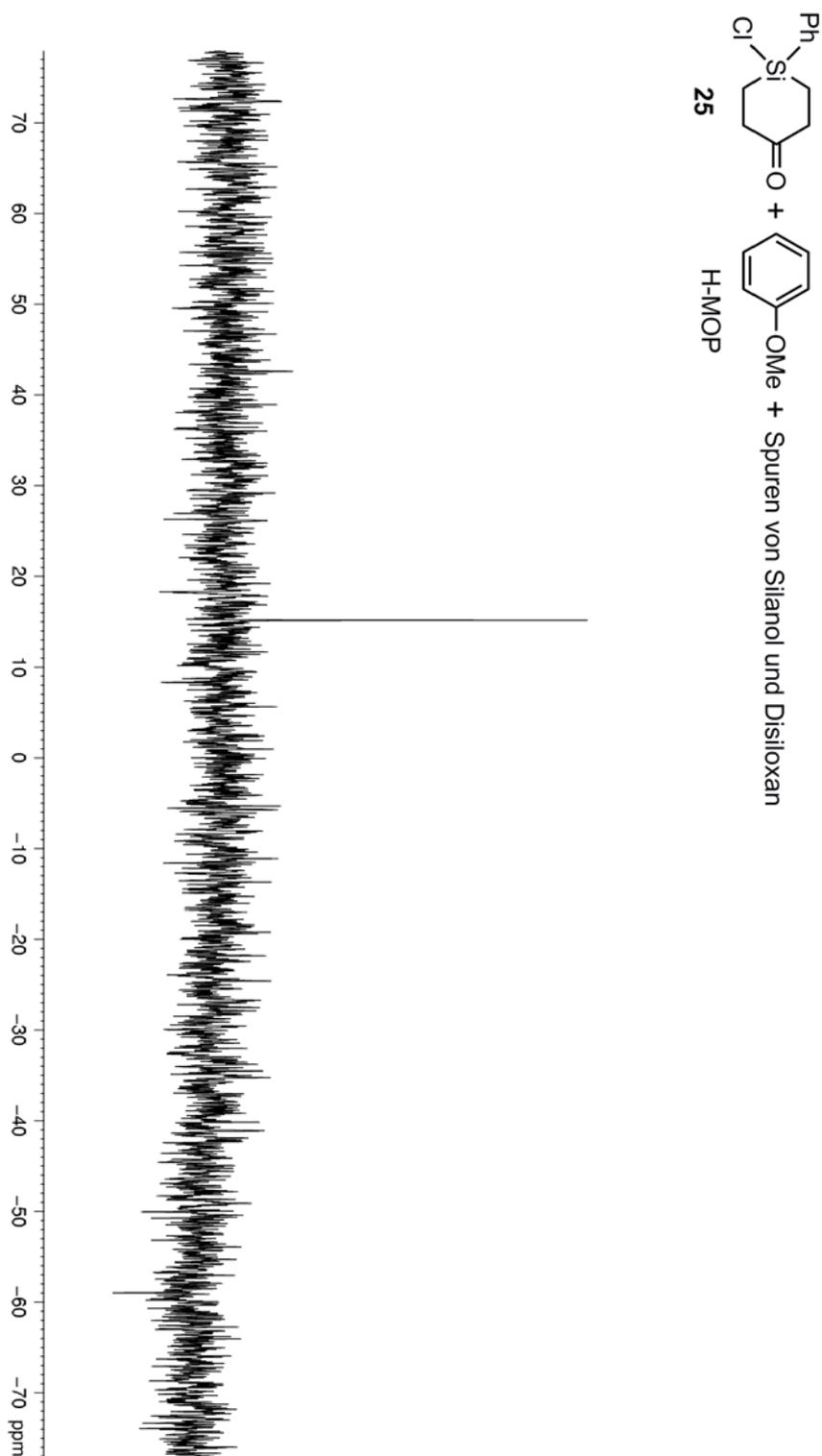


Abb. B5: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Mischung von **25** und H-MOP.

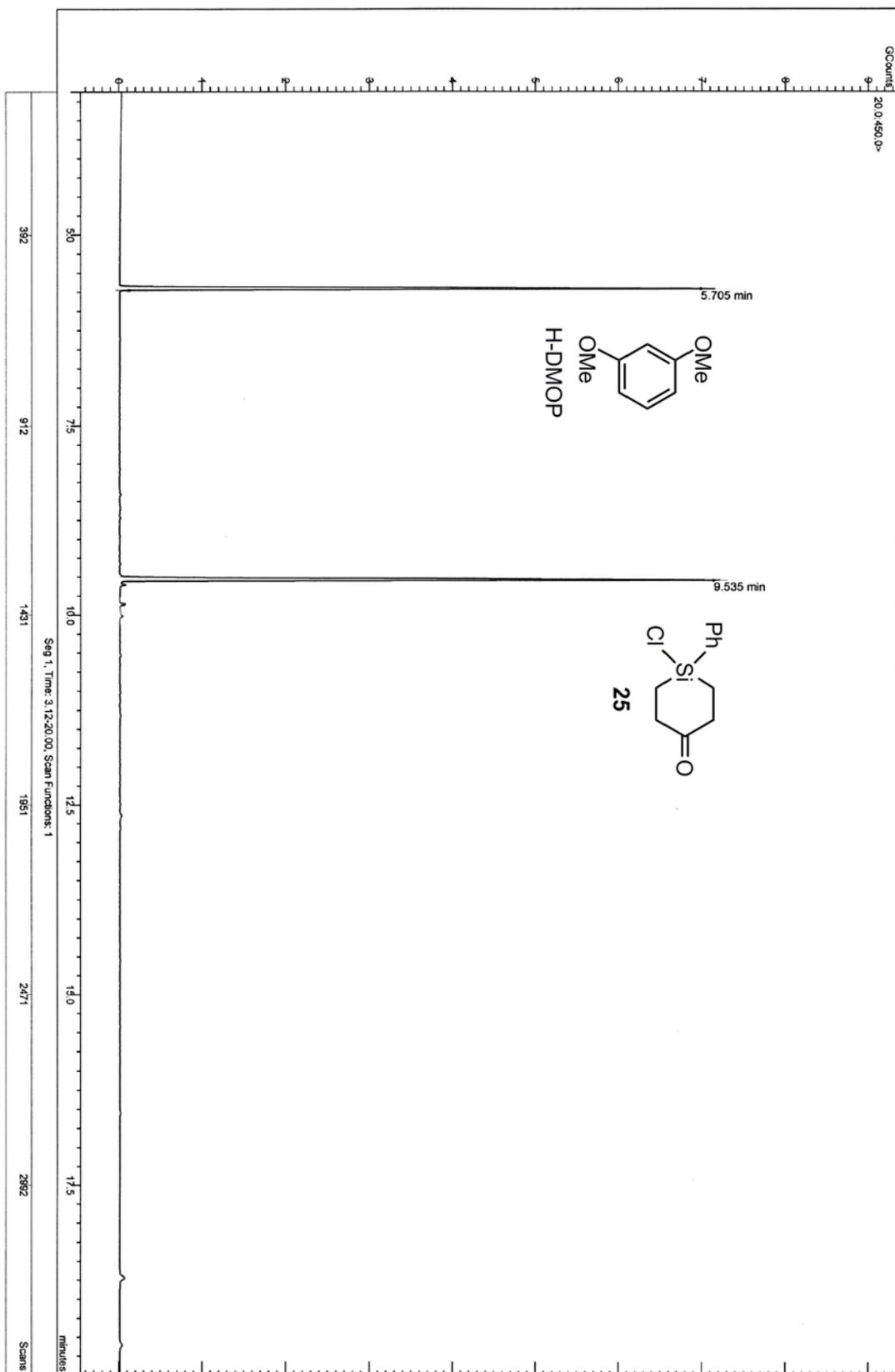


Abb. B6: GC-MS-Studien: Gaschromatogramm der 1:1-Mischung von 25 und H-DMOP.

ANHANG B: DATEN DER GC-MS- UND NMR-SPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN
 VON VERBINDUNG **25**

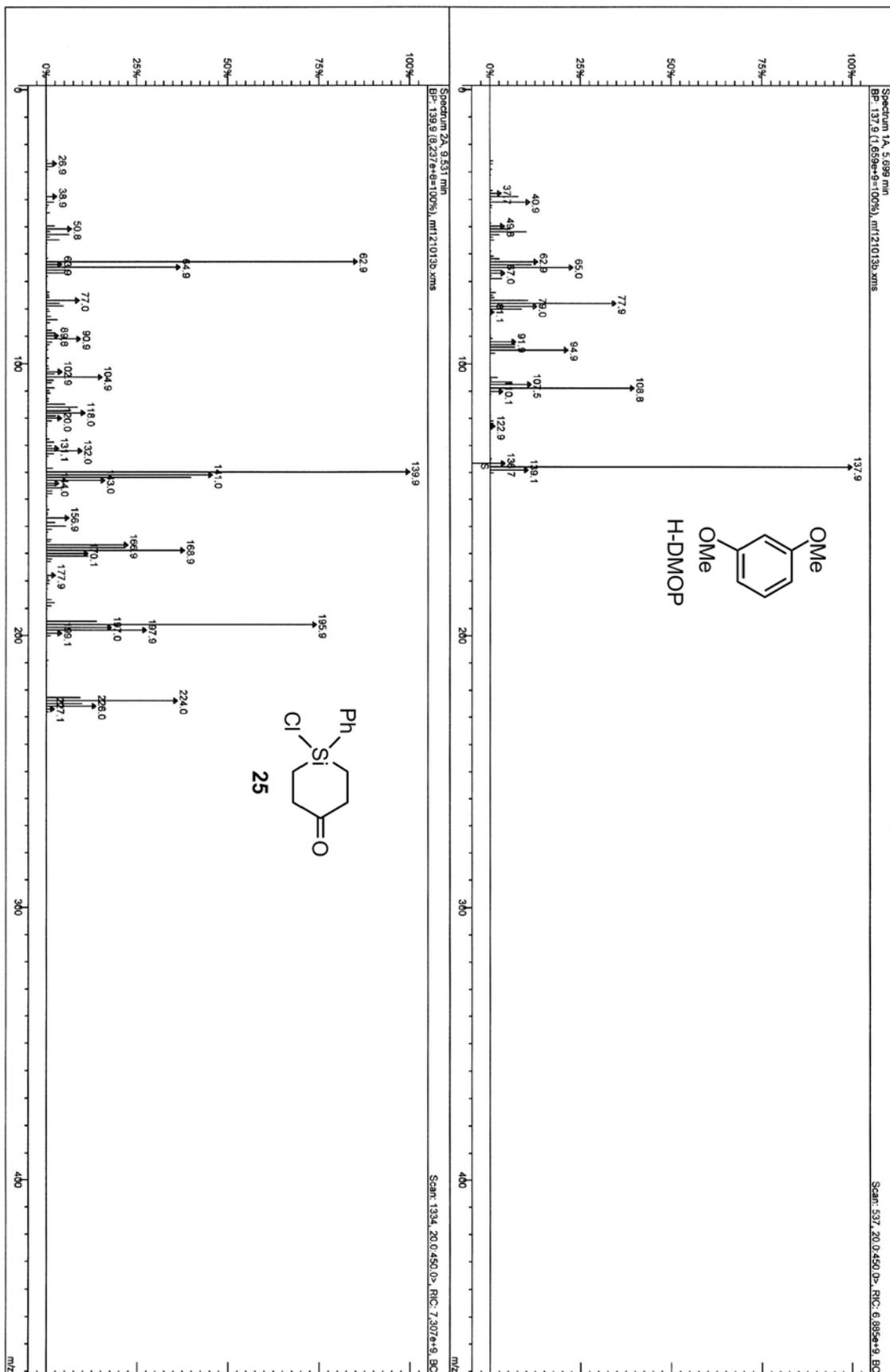


Abb. B7: GC-MS-Studien: Massenspektren von **25** und H-DMOP.

Abb. B8: ^1H -NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von **25** und H-DMOP.

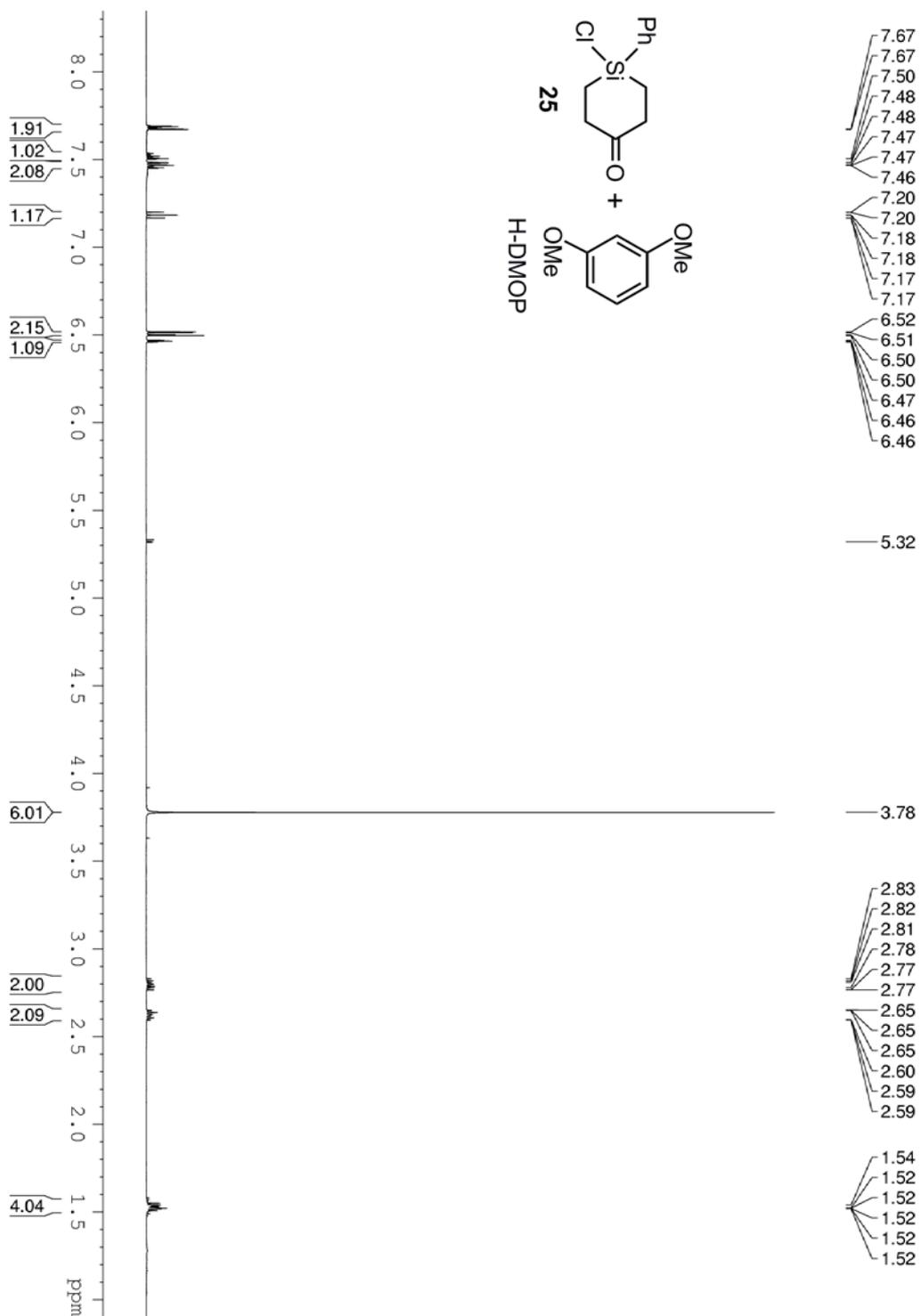
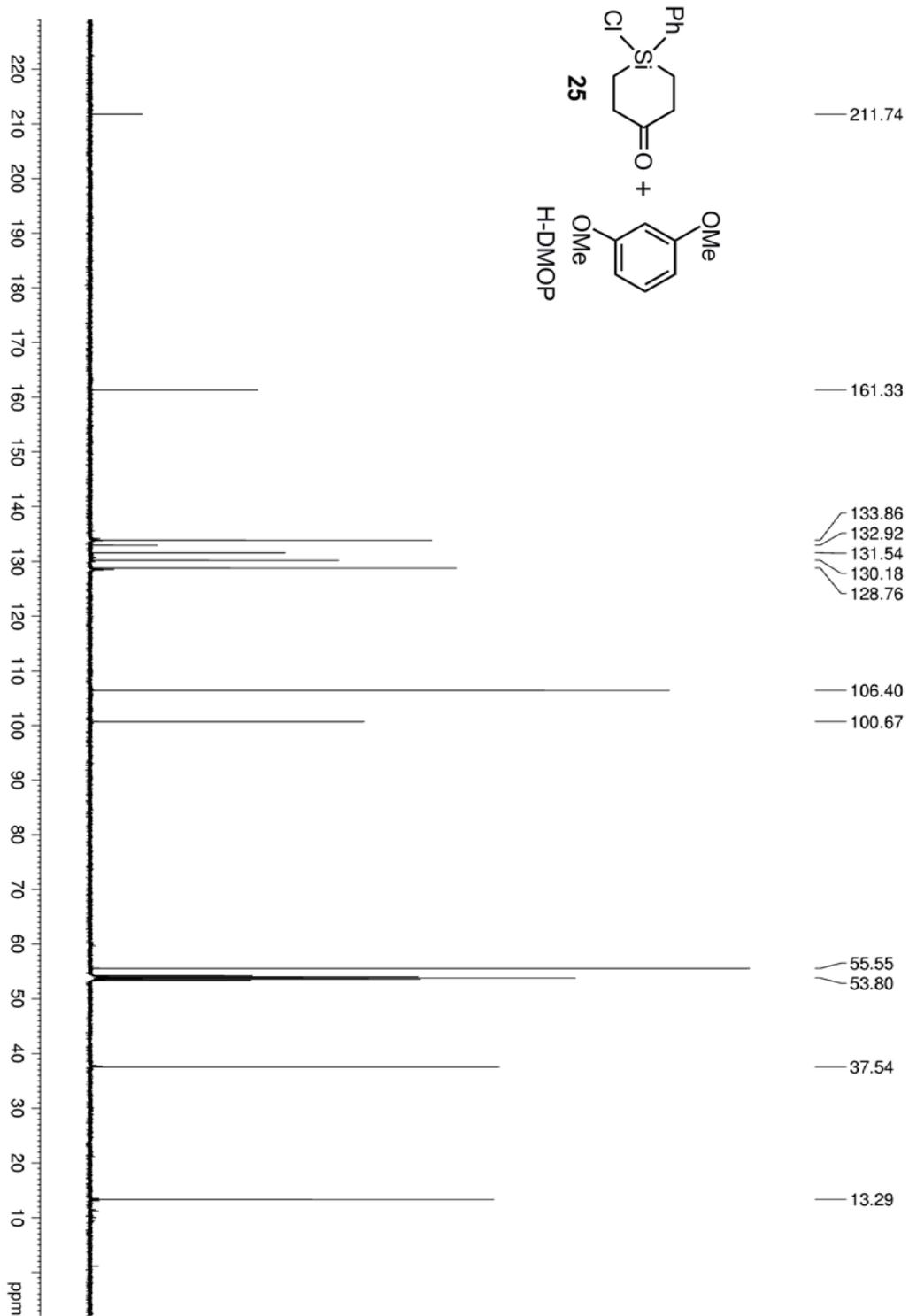


Abb. B9: ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von 25 und H-DMOP.



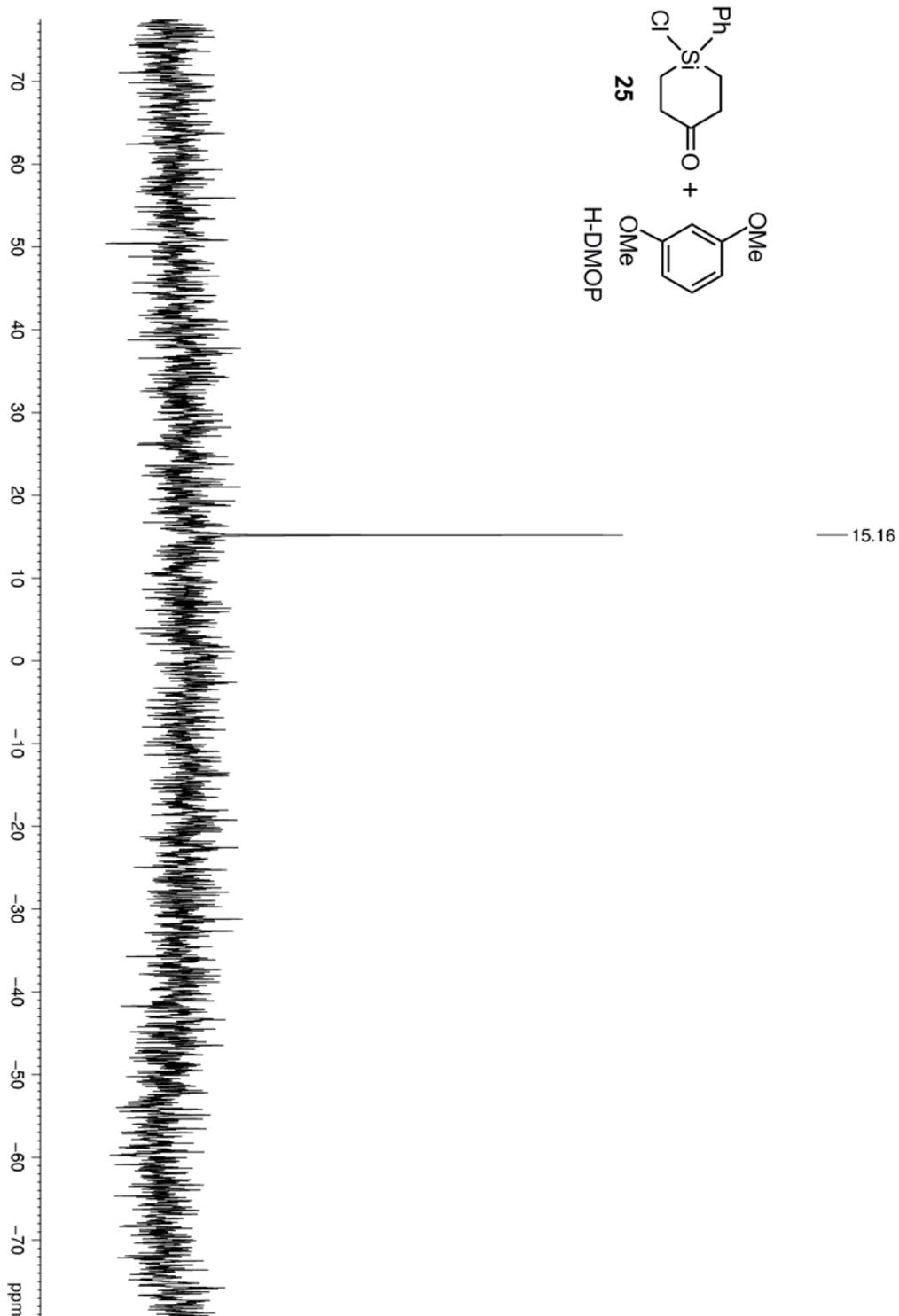


Abb. B10: ^{29}Si -NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von **25** und H-DMOP.

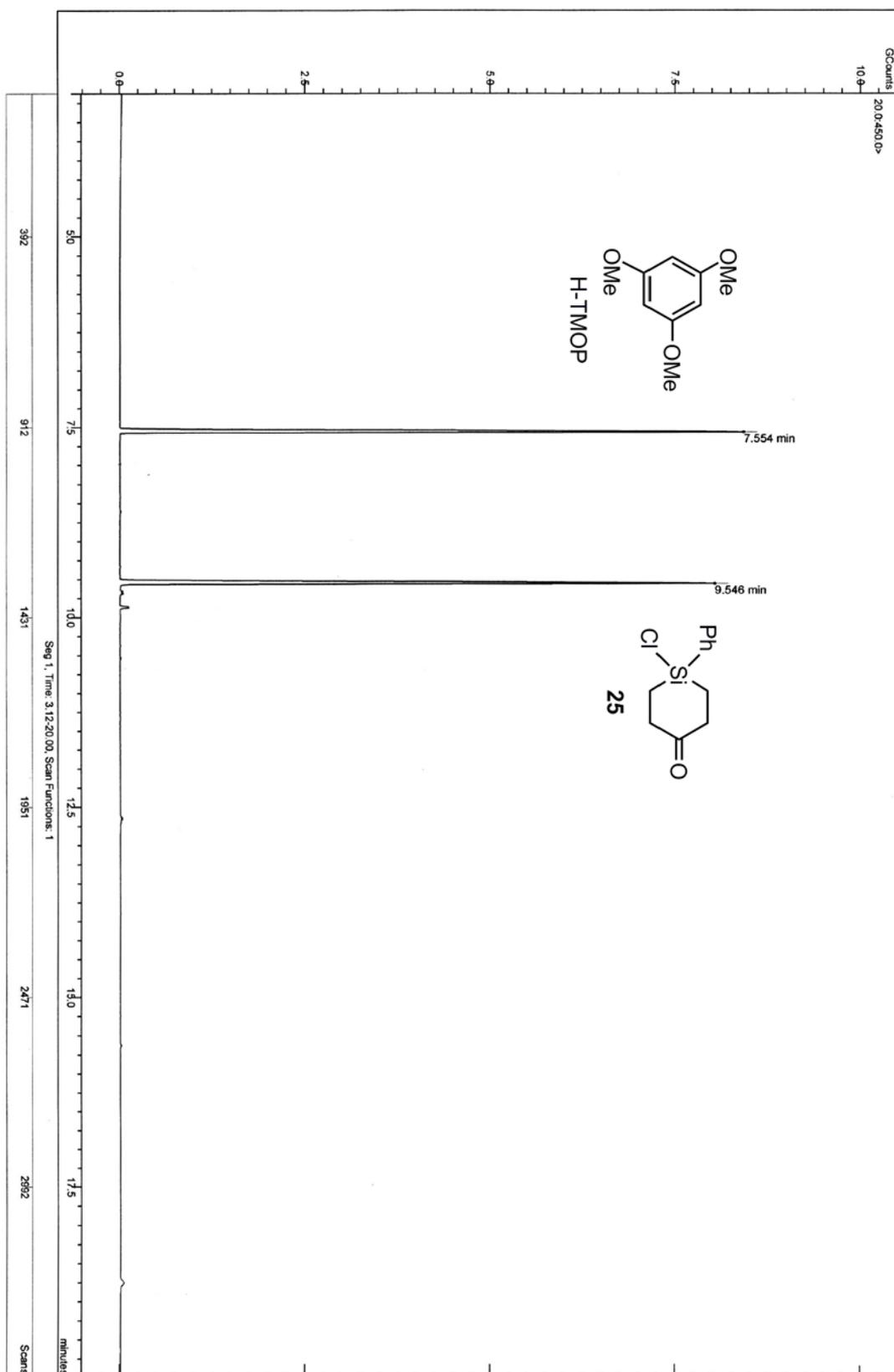


Abb. B11: GC-MS-Studien: Gaschromatogramm der 1:1-Mischung von **25** und H-TMOP.

ANHANG B: DATEN DER GC-MS- UND NMR-SPEKTROSKOPISCHEN UNTERSUCHUNGEN
 VON VERBINDUNG **25**

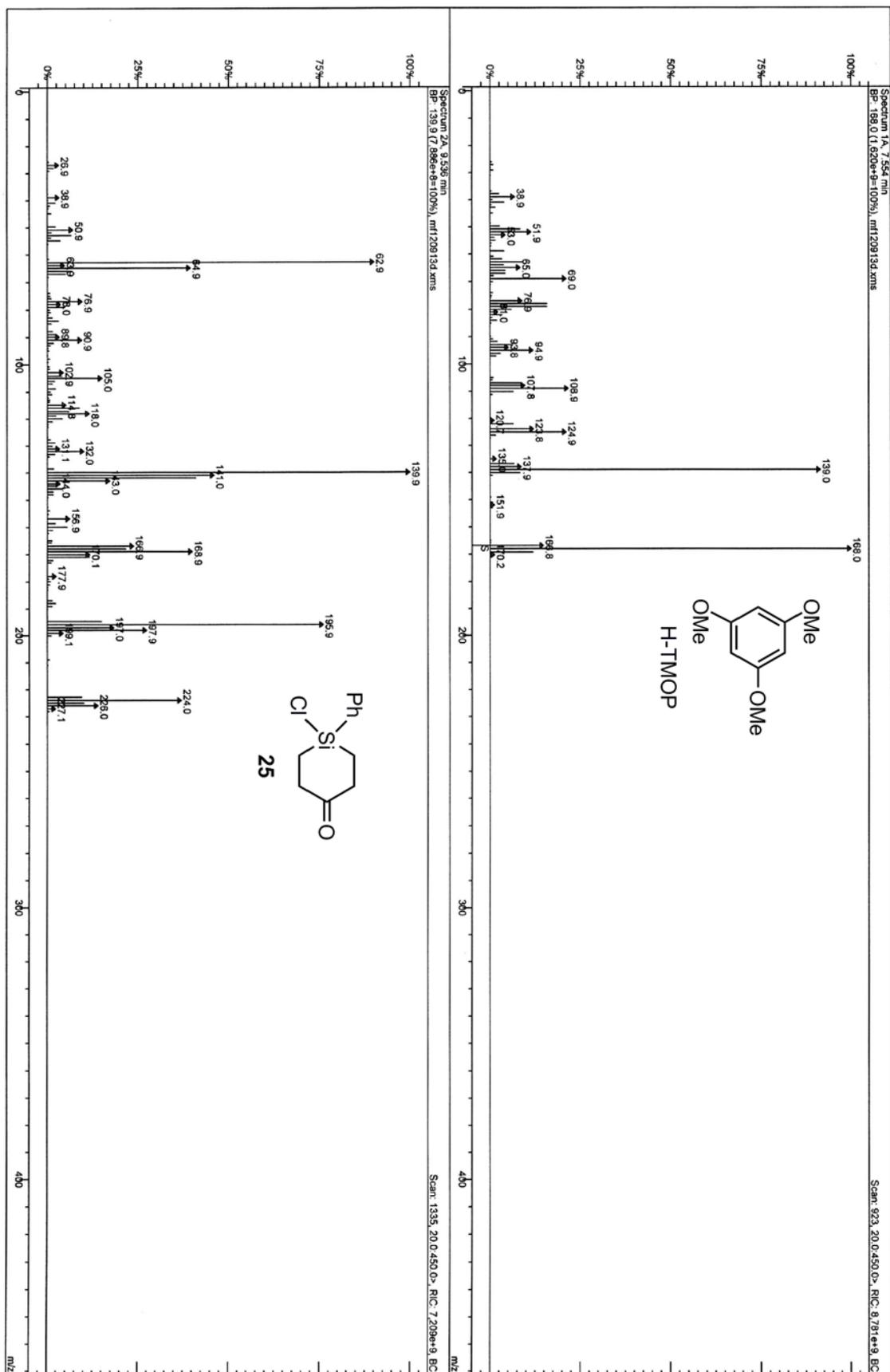


Abb. B12: GC-MS-Studien: Massenspektren von **25** und H-TMOP.

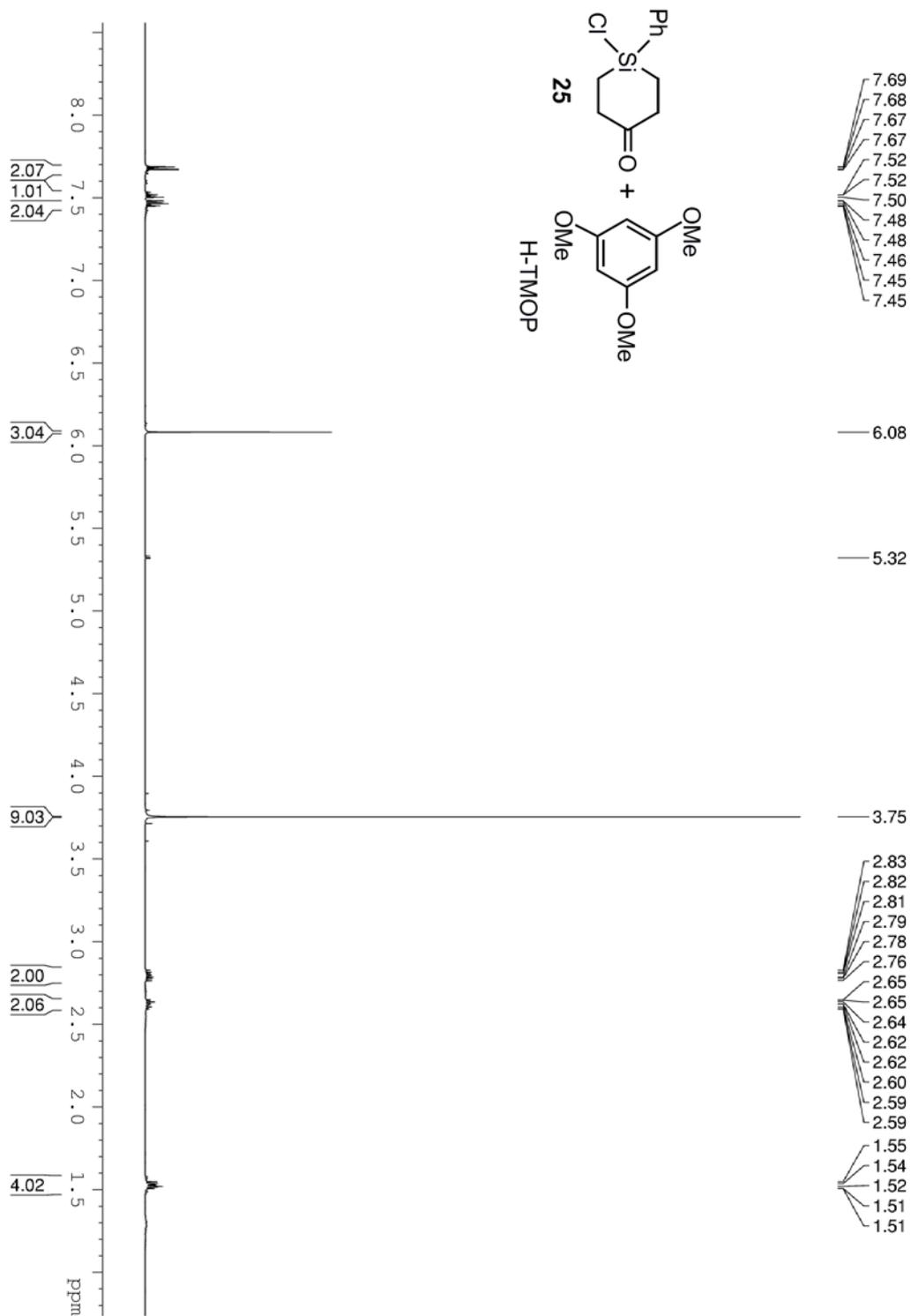


Abb. B13: ¹H-NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von 25 und H-TMOP.

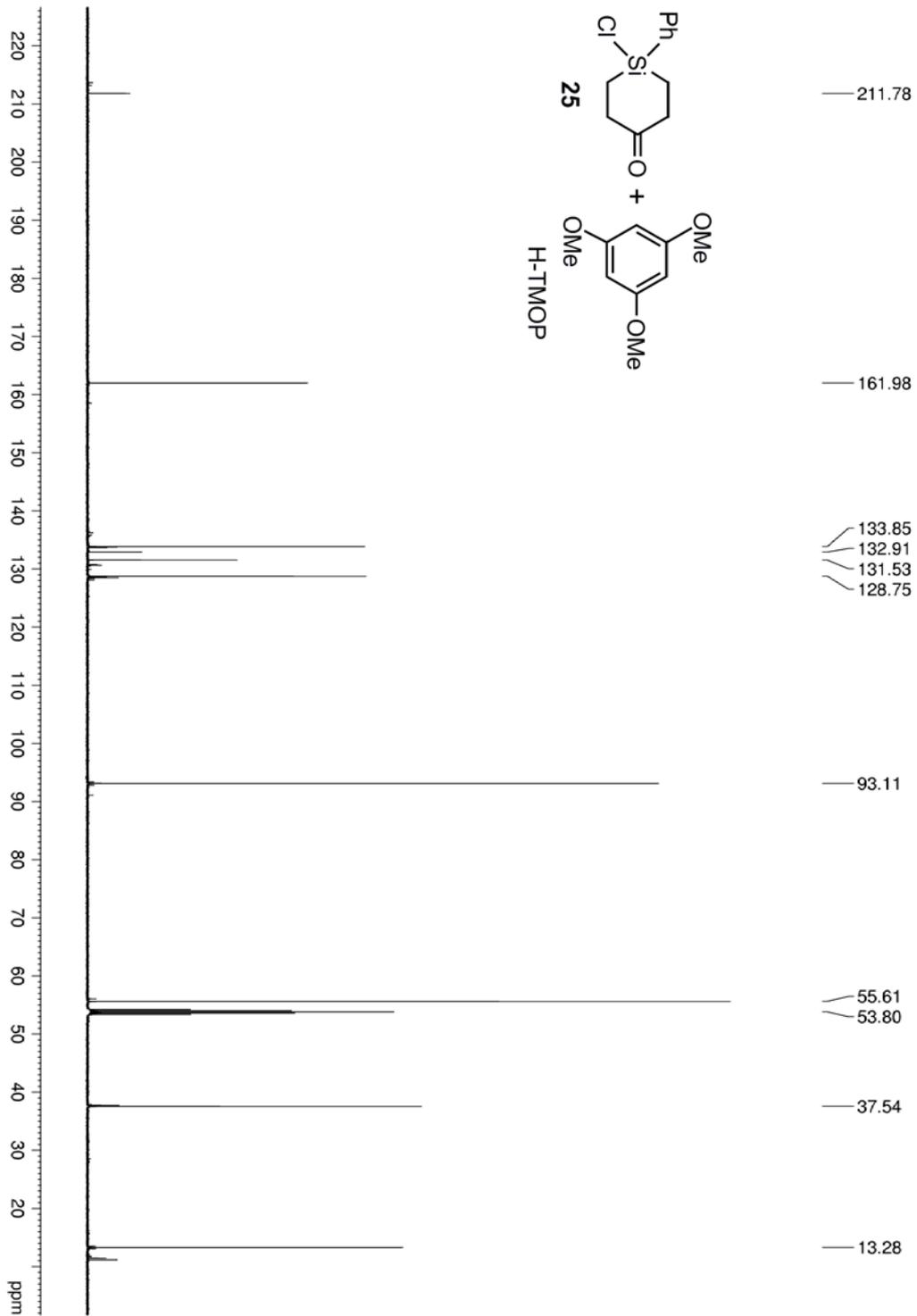


Abb. B14: ^{13}C -NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von **25** und H-TMOP.

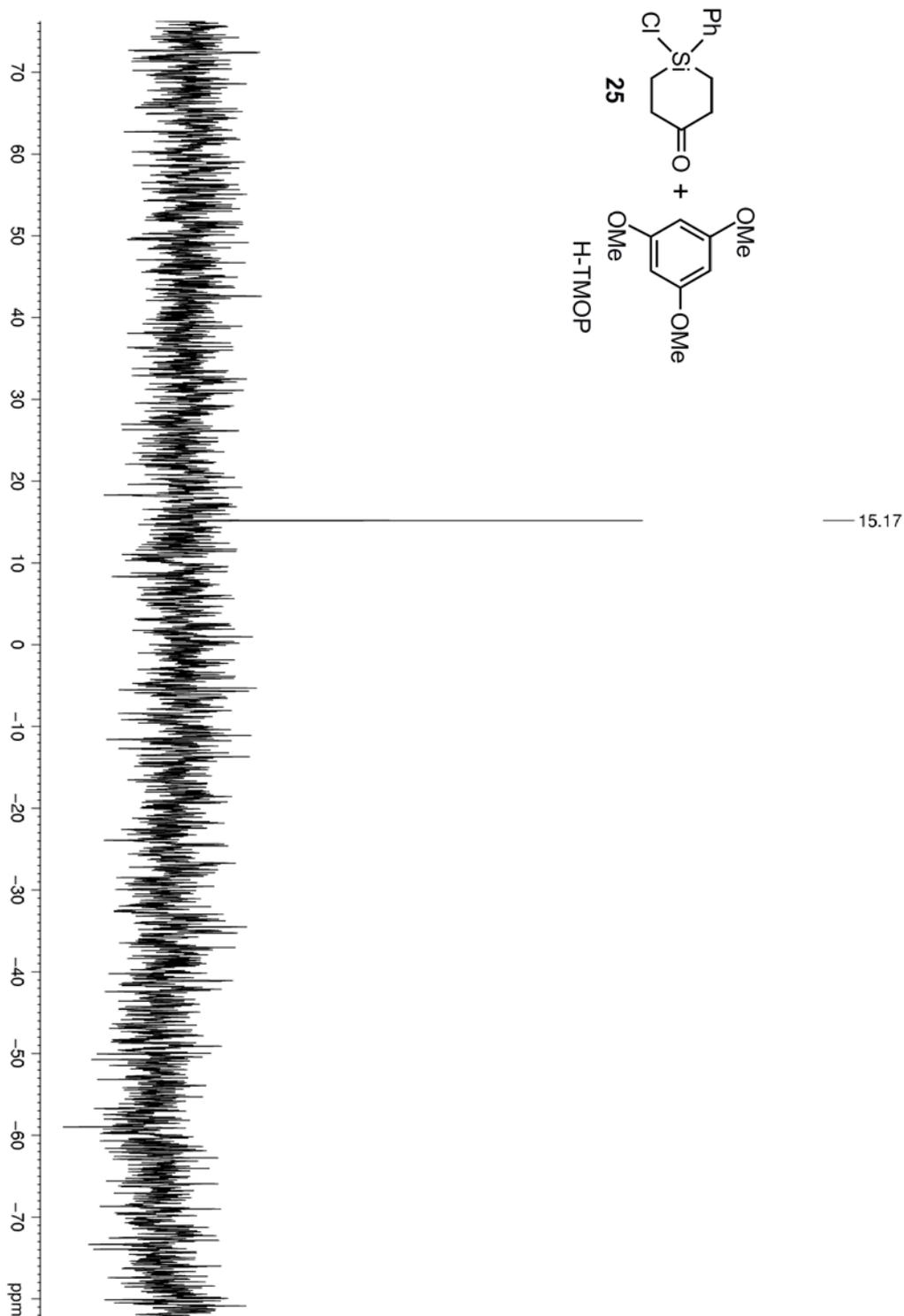
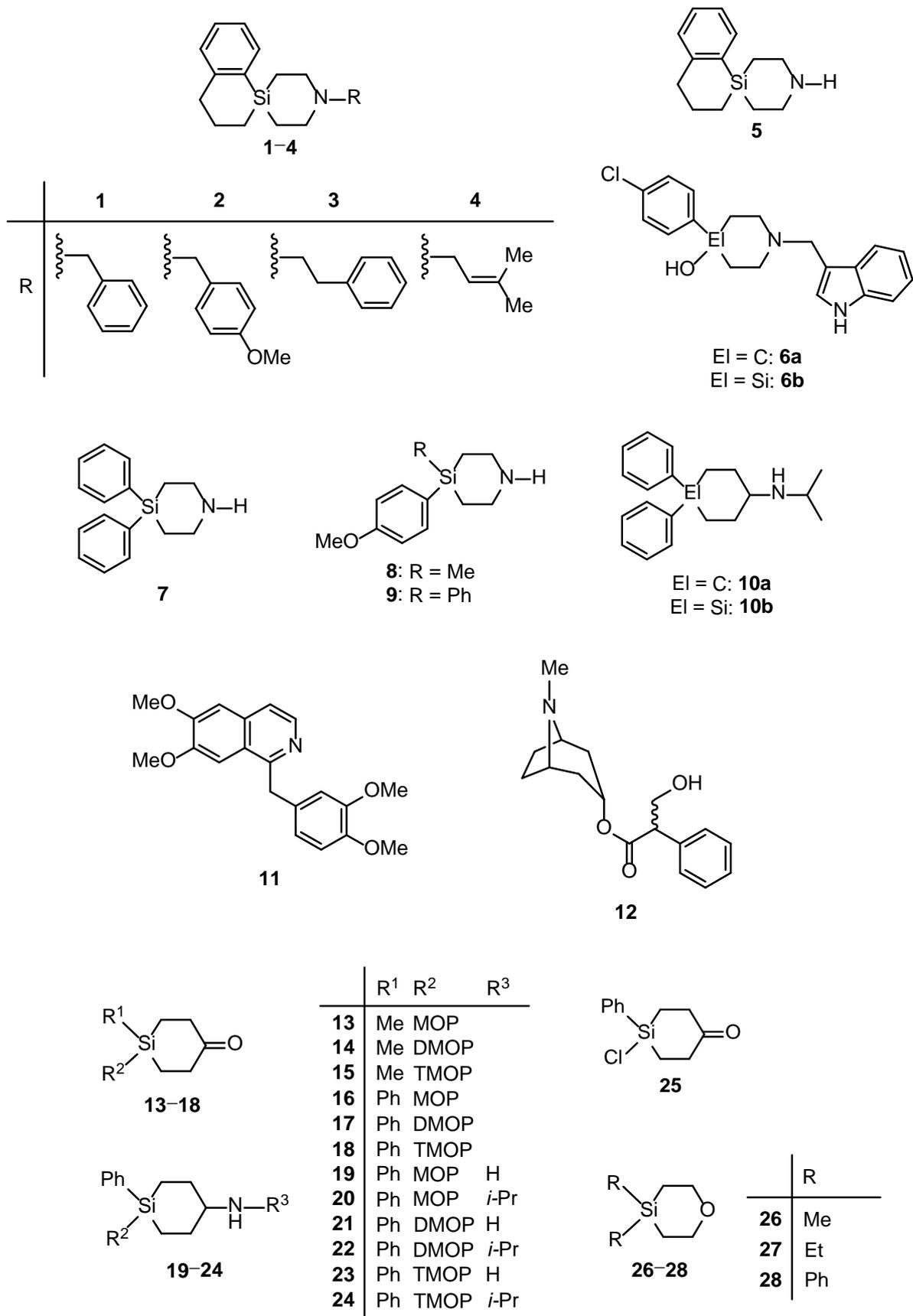
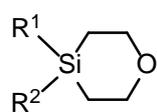
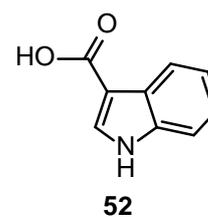
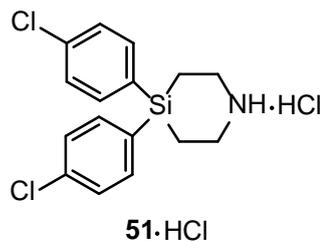
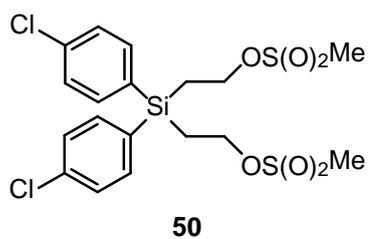
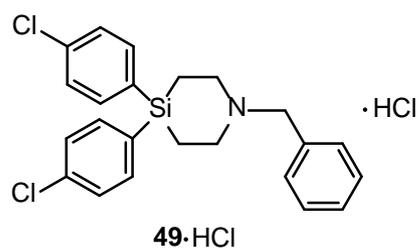
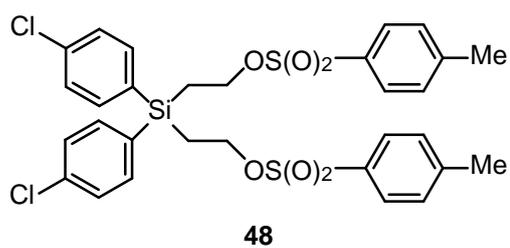
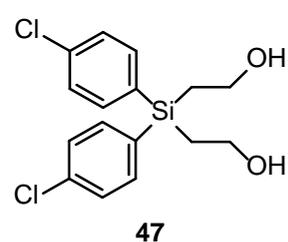
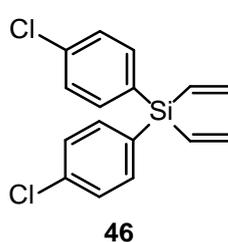
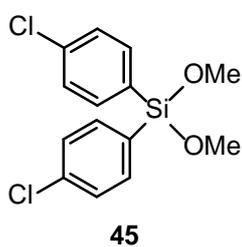
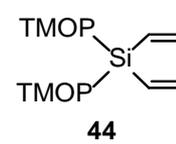
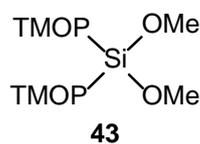
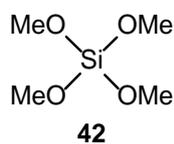
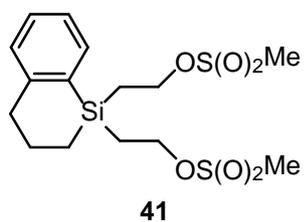
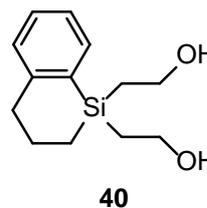
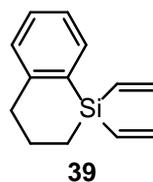
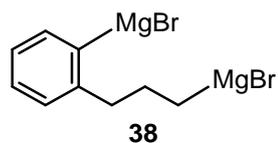
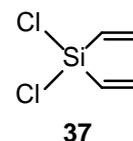
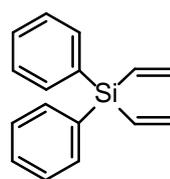
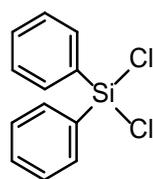


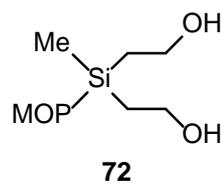
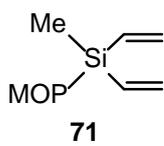
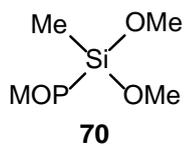
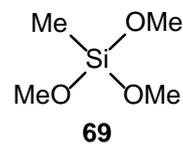
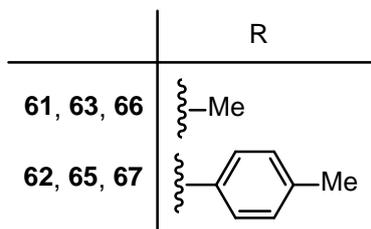
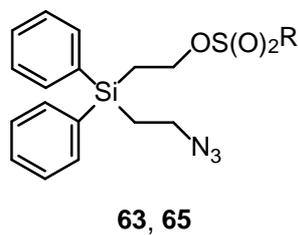
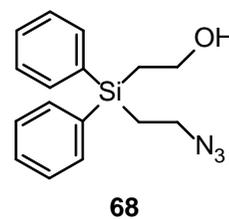
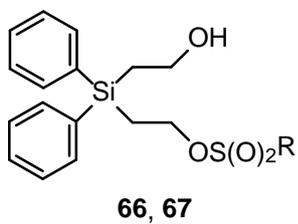
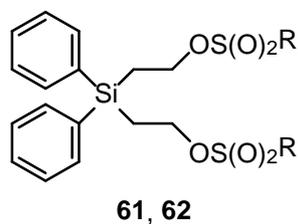
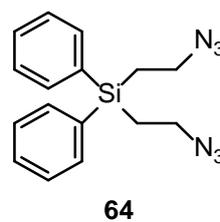
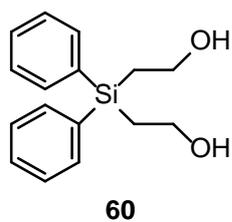
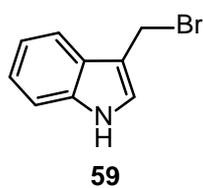
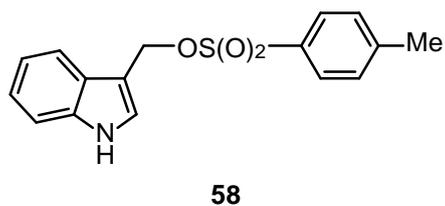
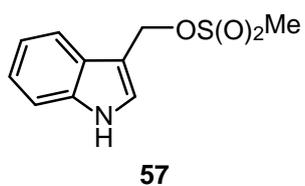
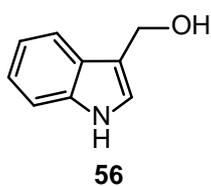
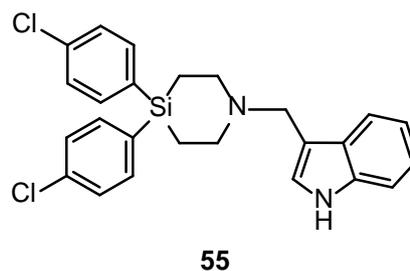
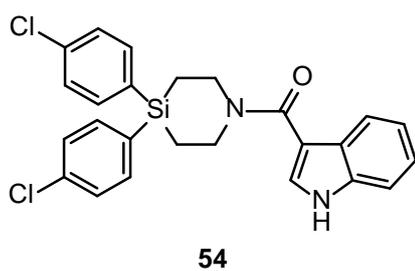
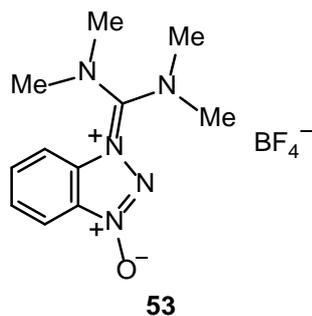
Abb. B15: ^{29}Si -NMR-Spektrum der 1:1-Mischung von **25** und H-TMOP.

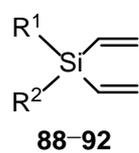
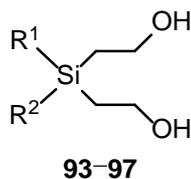
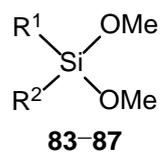
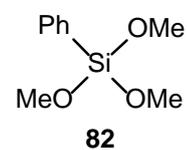
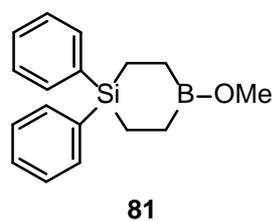
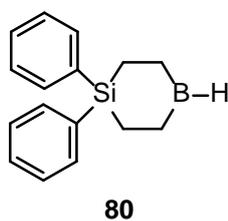
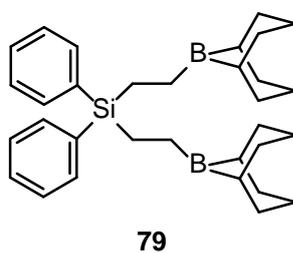
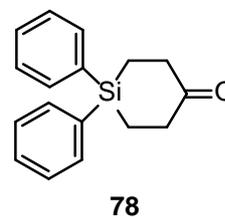
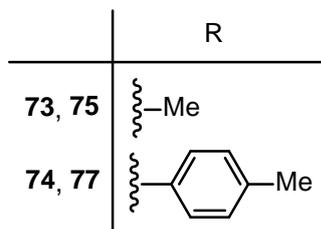
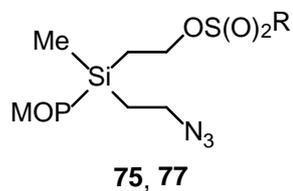
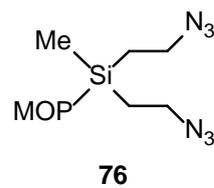
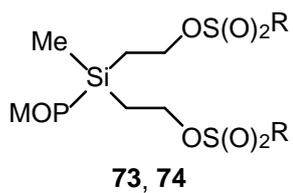
12 Anhang C: Formelregister



		R ¹	R ²
 29–34	29	Me	MOP
	30	Me	DMOP
	31	Me	TMOP
	32	Ph	MOP
	33	Ph	DMOP
	34	Ph	TMOP







	R ¹	R ²
83, 88, 93	Me	DMOP
84, 89, 94	Me	TMOP
85, 90, 95	Ph	MOP
86, 91, 96	Ph	DMOP
87, 92, 97	Ph	TMOP

MOP = 4-Methoxyphenyl
 DMOP = 2,6-Dimethoxyphenyl
 TMOP = 2,4,6-Trimethoxyphenyl

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Tacke für die interessante Themenstellung bedanken, für die Freiheiten bei der Auswahl einzelner Zielverbindungen und für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis durchgeführt haben zu können. Zudem möchte ich mich für die zahlreichen Möglichkeiten bedanken, meine Forschung aktiv auf drei internationalen Fachtagungen präsentiert haben zu können.

Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Louise Schäfer danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Mein ganz besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Rüdiger Bertermann, der immer ein offenes Ohr für Fragestellungen bezüglich der Auswertung komplexer „Mehr-Konformer“-Spektren hatte und sich auch bei den kompliziertesten Auswertungen stets Zeit für mich nahm. Auch möchte ich ihm für die Unterstützung in manch schweren Zeiten danken.

Mein Dank gilt gleichfalls Herrn Dr. Stephan A. Wagner, Frau Sabine Lorenzen und Herrn Christoph Mahler für die GC-MS-Messungen. Herrn Dr. Christian Burschka möchte ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und für seine Geduld bei allerlei Fragestellungen bezüglich dieser danken. Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Frau Liselotte Michels und Frau Sabine Timmroth.

Frau Irmgard Pross und Frau Loretta Tietze danke ich für die Hilfe bei vielen organisatorischen und administrativen Dingen. Frau Cornelia Walter danke ich herzlich für die Hilfe bei allem Administrativem und dafür, dass sie stets mit Hilfen und Tips zu Seite Stand.

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

Am Erfolg dieser Arbeit waren auch meine F-Praktikanten Eva-Maria Reis, Jörg Weiß, André Berkefeld, Marion Straßer, André Dürrbeck, Nicole Dannenbauer, Dorit Kloß und Florian Hupp beteiligt, denen ich herzlich für ihre Mitarbeit danken möchte.

Für die gründliche Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich bei meinen Kollegen Marcel Geyer und Konstantin Junold sowie bei Friedrich Popp für die Korrektur des englischsprachigen Teils bedanken.

Meinem langjährigen treuen „Gefährten“ im „Lovelab 010“ Steffen Falgner möchte ich für viele erheiternde und unvergessliche Momente danken, die diese Zeit zu etwas Besonderem gemacht haben.

Mein Dank geht an meine aktuellen und ehemaligen Kollegen Friedrich Popp, Martin Penka, Oliver Seiler, Barbara Müller, Rainer Ilg, Thomas Schmid, Stefan Metz, Binh Nguyen, Matthias Büttner, Smaranda Cota, Tilman Heinrich, Julia Ehbets, Bettina Förster, Dorit Kloß, Claudia Kobelt, Nadine Laskowski, Jennifer Nätscher, Astrid Sunderkötter, Sarah Schweetberg, Katharina Sinner, Johannes Baus, André Berkefeld, Steffen Falgner, Julian Friedrich, Marcel Geyer, Josef Gluyas, Konstantin Junold, Peter Lippert, Felix Mück, Dennis Troegel, Bastian Theis und Jörg Weiß für die gute Arbeitsatmosphäre und den ungezwungenen und zugleich fruchtbaren fachlichen Austausch.

Ich danke ganz besonders meinen Eltern, die mich während meines Studiums und meiner Promotion fortwährend moralisch und finanziell unterstützt haben und auch in schwersten Zeiten immer für mich da waren. Vielen vielen Dank!

Ich möchte mich auch herzlichst bei Frau Dr. Liane Preu-Maiwald bedanken, die mich in schwersten Zeiten unterstützt hat wie es niemand anderes konnte und ohne die diese Arbeit wahrscheinlich nicht entstanden wäre. Vielen vielen Dank!