

**VON EINFACHEN SILANEN ZU
MULTIFUNKTIONELLEN SYSTEMEN: SYNTHESE
UND CHARAKTERISIERUNG NEUARTIGER
SILICIUMHALTIGER SYNTHESEBAUSTEINE UND
SILICIUMORGANISCHER CHELATLIGANDEN**

Dissertation

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Dennis Troegel
aus Kaltenkirchen

Würzburg 2009

für Silke

Eingereicht am: 23.01.2009

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Tacke
2. Gutachter: Prof. Dr. W. A. Schenk
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. R. Tacke
2. Prüfer: Prof. Dr. W. A. Schenk
3. Prüfer: Prof. Dr. I. Fischer
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 31.03.2009

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Verwendete Abkürzungen

Ac	<u>Acetyl</u> , $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
Bocet	2-(<i>tert</i> - <u>Butoxycarbonyl</u>)ethyl, $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$
^t Bu	<i>tert</i> - <u>Butyl</u> , $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Bz	<u>Benzoyl</u> , $-\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$
Cet	<u>Carboxyethyl</u> , $-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
Cme	<u>Carboxymethyl</u> , $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
Cph	<i>para</i> - <u>Carboxyphenyl</u> , $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$
Me	<u>Methyl</u> , $-\text{CH}_3$
Nic	<u>Nicotinoyl</u> , $-\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
Ph	<u>Phenyl</u> , $-\text{C}_6\text{H}_5$
Phth	<u>Phthaloyl</u> , $-\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})-$
ⁱ Pr	<i>iso</i> - <u>Propyl</u> , $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
TMOP	2,4,6- <u>Trimethoxyphenyl</u> , $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$
Tos	<u>Tosyl</u> , $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
AIBN	<u>Azobis(isobutyronitril)</u>
DMSO	<u>Dimethylsulfoxid</u>
LiDBB	<u>Lithium-4,4'-di-tert-butylbiphenylid</u>
mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure (<i>m</i> - <u>Chloroperbenzoic Acid</u>)
PETN	<u>Pentaerythritoltetranitrat</u>
TMS	<u>Tetramethylsilan</u>
TMOB	1,3,5- <u>Trimethoxybenzol</u>
CVD	<u>Chemical Vapor Deposition</u>
eq.	<u>equivalent</u>
MOFs	<u>Metallo-Organic Frameworks</u>
h	Stunden
min	Minuten
COSY	<u>Correlated Spectroscopy</u>
DEPT	<u>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</u>

HMBC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> oherence
HMQC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>Q</u> uantum <u>C</u> oherence
MAS	<u>M</u> agic <u>A</u> ngle <u>S</u> pinning
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
VACP/MAS	<u>V</u> ariable <u>A</u> mplitude <u>C</u> ross <u>P</u> olarization/ <u>M</u> agic <u>A</u> ngle <u>S</u> pinning
DC	<u>D</u> ünnschichtc <u>h</u> romatographie
GC	<u>G</u> as <u>c</u> hromatographie
GC/EI-MS	<u>G</u> as <u>c</u> hromatographie/ <u>E</u> lektronenstoß <u>i</u> onisations- <u>M</u> assens <u>p</u> ektrometrie
br.	<u>b</u> reit(es)
d	<u>D</u> ublett
m	<u>M</u> ultiplett
q	<u>Q</u> uartett
s	<u>S</u> ingulett
sep	<u>S</u> eptett
t	<u>T</u> riplett

Literaturangaben sind durch hochgestellte arabische Ziffern gekennzeichnet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Zielsetzung	2
2.1 Derivate von (Chlormethyl)silanen	2
2.1.1 Trifunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Tris(chlormethyl)methylsilan ...	4
2.1.2 Trifunktionelle Synthesebausteine – Aryltris(mercaptomethyl)silane und ihre Derivate	5
2.1.3 Difunktionelle Synthesebausteine – Derivate von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-sila- cycloalkanen.....	6
2.1.4 Difunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Bis(chlormethyl)dimethylsilan ...	7
2.1.5 Tetrafunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan	9
2.2 Funktionalisierte (2-Halogen-5-pyridyl)silane	11
2.2.1 Siliciumhaltige Boronsäuren	11
2.2.2 (Oxiran-2-ylmethyl)silane	12
3. Derivate von (Chlormethyl)silanen	14
3.1 Trifunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Tris(chlormethyl)methylsilan	14
3.1.1 Synthese von Tris(chlormethyl)methylsilan (13).....	14
3.1.2 Synthese von Tris(mercaptomethyl)methylsilan (14).....	14
3.1.3 Synthese von Tris(hydroxymethyl)methylsilan (15).....	15
3.1.4 Synthese von Tris(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)methylsilan (16)	15
3.1.5 Synthese von Tris(brommethyl)methylsilan (17)	17
3.1.6 Synthese von Tris(iodmethyl)methylsilan (18).....	17
3.1.7 Synthese von Tris(aminomethyl)methylsilan-trihydrobromid (19 ·3HBr)	17
3.1.8 Synthese von (Hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)methylsilan (20).....	19
3.1.9 Versuche zur Synthese von <i>rac</i> -(Aminomethyl)(hydroxymethyl)(mercapto- methyl)methylsilan (<i>rac</i> - 21)	20
3.1.10 Synthese von Bis[μ_4 -{2-(hydroxymethyl- κO : κO)-2-methyl-2-sila-1,3-propan- diolato(3-)- κO : κO : κO , $\kappa O'$: $\kappa O'$ }]decakis(ethanolato)tetratitan(IV) (72)	22
3.2 Trifunktionelle Synthesebausteine – Aryltris(mercaptomethyl)silane und ihre Derivate.	24
3.2.1 Synthese von Tris(mercaptomethyl)phenylsilan (22)	24

3.2.2	Synthese von (1,1'-Biphenyl)-4-yltris(mercaptomethyl)silan (23).....	24
3.2.3	Synthese von Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (24).....	25
3.2.3.1	Abspaltung der <i>Si</i> -2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe aus Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (24): Synthese von Alkoxytris(mercaptomethyl)silanen	26
3.2.3.2	Umsetzung von Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (24) mit Kieselgel: Immobilisierung der Si(CH ₂ SH) ₃ -Einheit über eine Si–O–Si-Einheit.	27
3.2.4	Versuche zur Synthese von Tris(hydroxymethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (25)	31
3.2.5	Synthese von Tris(iodmethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (81)	32
3.3	Difunktionelle Synthesebausteine – Derivate von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacycloalkanen.....	33
3.3.1	Synthese von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclobutan (26)	33
3.3.2	Synthese von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclopentan (27).....	33
3.3.3	Synthese von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclohexan (28).....	34
3.3.4	Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclobutan (29)	34
3.3.5	Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclobutan (30).....	35
3.3.6	Synthese von 1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclobutan (33)	36
3.3.7	Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclobutan (34)	37
3.3.8	Synthese von 1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclopentan (35).....	37
3.3.9	Synthese von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan (36)	38
3.3.10	Synthese von 1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclopentan (37)	39
3.3.11	Synthese von 1,1-Bis(brommethyl)-1-silacyclopentan (38)	39
3.3.12	Synthese von 1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclopentan (39).....	40
3.3.13	Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclopentan (40).....	40
3.3.14	Synthese von 1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclohexan (41)	41
3.3.15	Synthese von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclohexan (42).....	42
3.3.16	Synthese von 1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclohexan (43)	42
3.3.17	Synthese von 1,1-Bis(brommethyl)-1-silacyclohexan (44)	43
3.3.18	Synthese von 1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclohexan (45).....	43
3.3.19	Versuche zur Synthese von 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclobutan (47)	44

3.3.20	Synthese von 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan-hydro-	
	tosylat (48 ·HOTos).....	45
3.4	Difunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Bis(chlormethyl)dimethylsilan	48
3.4.1	Synthese von Bis(chlormethyl)dimethylsilan (49).....	48
3.4.2	Synthese von Bis(mercaptomethyl)dimethylsilan (50).....	48
3.4.3	Synthese von Bis((2-carboxyethylthio)methyl)dimethylsilan (51).....	49
3.4.4	Synthese von Bis(hydroxymethyl)dimethylsilan (52).....	49
3.5	Tetrafunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan	51
3.5.1	Synthese von Bis(hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)silan (53)	51
3.5.2	Synthese von (Hydroxymethyl)tris(mercaptomethyl)silan (54)	52
3.5.3	Synthese von Tris(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)silan (55).....	52
3.5.4	Versuche zur Synthese von Tetrakis((carboxymethylthio)methyl)silan (56)	53
3.5.5	Synthese von Tetrakis((4-carboxyphenylthio)methyl)silan (57)	54
3.6	Ausblick: Anwendung multifunktioneller (Mercaptomethyl)silane als verbrückende	
	Chelatliganden.....	55
4.	Funktionalisierte (2-Halogen-5-pyridyl)silane	57
4.1	Siliciumhaltige Boronsäuren	57
4.1.1	Synthese von 4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (58)	57
4.1.2	Synthese von 4-((2-Chlor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (59).....	58
4.1.3	Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion von 4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl-	
	silyl)phenylboronsäure (58) mit 4-Bromphenol.....	60
4.2	(Oxiran-2-ylmethyl)silane	61
4.2.1	Synthese von (2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (60)	61
4.2.2	Synthese von (2-Chlor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (61).....	62
5.	Kristallstrukturanalysen.....	64
5.1	Kristallstrukturanalyse von Tris(hydroxymethyl)methylsilan (15).....	64
5.2	Kristallstrukturanalyse von Tris(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)methylsilan	
	(16)	66
5.3	Kristallstrukturanalyse von (1,1'-Biphenyl)-4-yltris(mercaptomethyl)silan (23).....	67
5.4	Kristallstrukturanalyse von Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (24)....	68
5.5	Kristallstrukturanalyse von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan (36).....	70

5.6	Kristallstrukturanalyse von 1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclopentan (37)	71
5.7	Kristallstrukturanalyse von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclohexan (42).....	72
5.8	Kristallstrukturanalyse von 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentanhydrotosylat (48 ·HOTos).....	74
5.9	Kristallstrukturanalyse von Tris(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)silan (55)	76
5.10	Kristallstrukturanalyse von 4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (58)	78
5.11	Kristallstrukturanalyse von 4-((2-Chlor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (59)	81
5.12	Kristallstrukturanalyse von Bis[μ_4 -{2-(hydroxymethyl- κO : κO)-2-methyl-2-sila-1,3-propandiolato(3-)- κO : κO : κO , $\kappa O'$: $\kappa O'$ }]decakis(ethanolato)tetratitan(IV) (72)	82
5.13	Kristallstrukturanalyse von Tris(iodmethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (81).....	84
5.14	Kristallstrukturanalyse von 1,1-Bis(phthalimidomethyl)-1-silacyclopentan (91).....	86
5.15	Kristallstrukturanalyse von 1-(Aminomethyl)-1-(chlormethyl)-1-silacyclopentanhydrochlorid (100 ·HCl).....	87
5.16	Kristallstrukturanalyse von (2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)silan (120)	88
5.17	Kristallstrukturanalyse von (4-Bromphenyl)(2-chlor-5-pyridyl)dimethylsilan (122).....	89
5.18	Kristallstrukturanalyse von (2-Fluor-5-pyridyl)(4'-hydroxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)dimethylsilan (125).....	90
6.	Zusammenfassung	92
6.1	Derivate von (Chlormethyl)silanen	92
6.1.1	Trifunktionelle Synthesebausteine	92
6.1.2	Difunktionelle Synthesebausteine	95
6.1.3	Tetrafunktionelle Synthesebausteine.....	99
6.2	Funktionalisierte (2-Halogen-5-pyridyl)silane.....	100
7.	Summary	102
7.1	Derivatives of (Chloromethyl)silanes.....	102
7.1.1	Trifunctional Building Blocks.....	102
7.1.2	Difunctional Building Blocks.....	105
7.1.3	Tetrafunctional Building Blocks	109

7.2	Functionalized (2-Halogeno-5-pyridyl)silanes.....	110
8.	Experimenteller Teil.....	112
8.1	Arbeits- und Messtechnik.....	112
8.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	112
8.1.2	Messtechnik.....	113
8.2	Synthesen.....	116
9.	Literaturverzeichnis	173
	Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen	181
	Anhang B: Formelregister	218
	Danksagung.....	226

1. Einleitung

Die synthetische Organosilicium-Chemie hat in den vergangenen Jahren die Entwicklung einer Vielzahl neuer Wirkstoffe ermöglicht und daher in der chemisch-pharmazeutischen Industrie zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ein grundlegendes Prinzip zur Entwicklung siliciumhaltiger Pharmaka ist der gezielte (formale) Austausch von tertiären oder quartären Kohlenstoff-Atomen durch Silicium-Atome an Schlüsselpositionen bekannter Wirkstoffe (Kohlenstoff/Silicium-Austausch; Sila-Substitution).^{1,2} Durch diese Strategie werden siliciumorganische Wirkstoffe erhalten, die aufgrund der unterschiedlichen Kovalenzradien und Elektronegativitäten der Elemente Kohlenstoff und Silicium ein verändertes Wirkungsprofil im Vergleich zu den jeweiligen Kohlenstoff-Analoga besitzen. Wesentliche pharmakodynamische und -kinetische Eigenschaften der Wirkstoffe können durch diese Vorgehensweise beeinflusst werden.

Die Entwicklung siliciumorganischer Wirkstoffe stellt hohe Anforderungen an die Synthesechemie, da eine direkte Überführung von bekannten Wirkstoffen in ihre Sila-Analoga natürlich nicht möglich ist. Man benötigt vielmehr mehrfach funktionalisierte siliciumhaltige Ausgangsverbindungen, die als Kernbausteine verwendet werden. In diese können durch geeignete Substitutionsverfahren oder Additionsreaktionen neue Gruppen zum schrittweisen Aufbau des gewünschten Wirkstoffmoleküls eingeführt werden. Geeignete siliciumhaltige Synthesebausteine lassen sich beispielsweise direkt aus Chlorsilanen durch Kupplungsreaktion mit *in situ* generiertem (Chlormethyl)lithium erhalten.³ Die so dargestellten (Chlormethyl)silane sind in der Regel luft- und feuchtigkeitsstabile Substanzen mit einem hohen synthetischen Potential, da deren Chlor-Atome leicht durch andere Atome oder Atomgruppierungen substituiert werden können.⁴

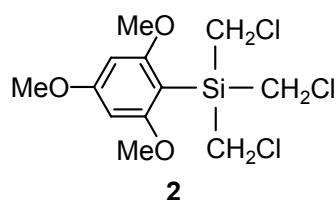
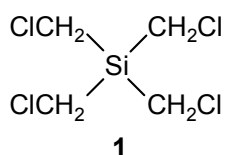
Multifunktionelle Tetraorganylsilane sind für die siliciumorganische Chemie von großem Interesse, da sie je nach Art ihrer funktionellen Gruppen entweder als Elektrophile oder als Nucleophile reagieren.^{3g,4-9} Sie können beispielsweise zur Synthese von Sila-Pharmaka (z. B. Sila-hepronicate und Sila-niceritrol)¹⁰ verwendet werden, besitzen aber auch Einsatzmöglichkeiten als siliciumhaltige Chelatliganden zur Komplexierung von Übergangsmetall-Kationen.^{6,11} Nicht zuletzt demonstriert auch die Entwicklung von Sila-Analoga bekannter Explosivstoffe (z. B. Sila-PETN)⁸ das große synthetische Potential von multifunktionellen siliciumhaltigen Synthesebausteinen, welche den Gegenstand dieser Arbeit darstellen.

2. Zielsetzung

Im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe zur Synthese siliciumhaltiger Analoga bekannter biologisch aktiver organischer Verbindungen, basierend auf dem Konzept des Kohlenstoff/Silicium-Austauschs (Sila-Substitution), sollten im Rahmen dieser Arbeit neue multifunktionelle siliciumhaltige Synthesebausteine zugänglich gemacht werden, die als potentielle Ausgangsverbindungen zur Synthese neuer siliciumhaltiger Verbindungen, insbesondere Wirkstoffe, dienen können. Neben der Weiterentwicklung bereits bekannter Reaktionen und ihrer Anwendung zur Synthese neuer multifunktionaler siliciumhaltiger Bausteine war auch die Erprobung neuer Reaktionen zur Einführung funktioneller Gruppen in Silan-Gerüste sowie deren weitere Transformation ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit. Ohne eine Beschränkung auf die reine Vorstufensynthese für siliciumhaltige Wirkstoffe sollten die erhaltenen Synthesebausteine auch auf andere Anwendungsmöglichkeiten getestet werden, um das Konzept der Sila-Substitution auf weitere Bereiche der Chemie auszuweiten. Diese Ziele werden in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben.

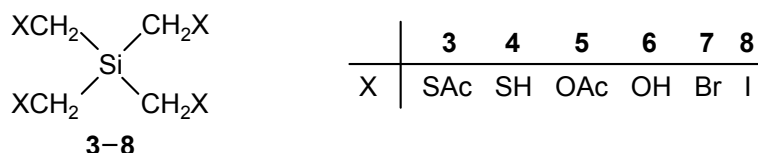
2.1 Derivate von (Chlormethyl)silanen

(Chlormethyl)silane sind vielseitige Ausgangsverbindungen für die Synthese funktionalisierter Organylsilane.¹² Früher beschränkte sich die Darstellung von (Chlormethyl)silanen ausschließlich auf die radikalische Chlorierung von Methylsilanen¹³ oder die Reaktion von Chlorsilanen mit Diazomethan.¹⁴ In neuerer Zeit lassen sie sich dagegen direkt und selektiv durch Kupplungsreaktion von Chlorsilanen mit (Chlormethyl)lithium erhalten, welches sich *in situ* aus Bromchlormethan und *n*-Butyllithium generieren lässt.³ Da Silane mit mehr als einer SiCH₂Cl-Gruppe von großem Interesse für die synthetische siliciumorganische Chemie sind, wurden in den vergangenen Jahren in unserem Arbeitskreis mehrere multifunktionelle (Chlormethyl)silane, wie z. B. Tetrakis(chlormethyl)silan (**1**) und Tris(chlormethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**2**), dargestellt und charakterisiert.^{3g}



2. Zielsetzung

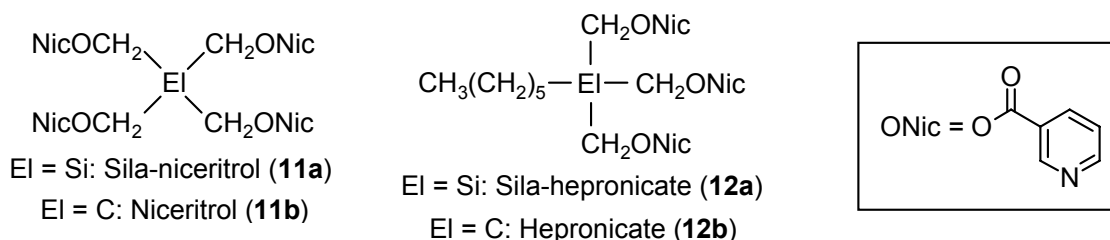
Diese präparativ nützlichen Vorstufen eröffnen völlig neue Möglichkeiten zur Synthese multifunktionaler siliciumhaltiger Synthesebausteine. So konnten z. B. durch Substitution aller Chlor-Atome von **1** neue tetrafunktionelle Silane des allgemeinen Formeltyps $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_4$ (Verbindungen **3–8**) erstmals dargestellt werden.⁴



Für einige tetrafunktionalisierte Silane konnte gezeigt werden, dass sie im Vergleich zu ihren Kohlenstoff-Analoga deutlich veränderte Eigenschaften aufweisen. So zeichnen sich z. B. die beiden Verbindungen Tetrakis(azidomethyl)silan (**9a**) und Tetrakis(nitratomethyl)silan (Sila-PETN, **10a**) durch eine im Vergleich zu ihren Kohlenstoff-Analoga **9b** und **10b** (PETN) deutlich erhöhte Schlagempfindlichkeit und Explosivität aus.⁸



Das synthetische Potential von multifunktionalen (Chlormethyl)silanen zur Darstellung siliciumhaltiger Wirkstoffe konnte durch die Synthese der beiden Nicotinsäureester Sila-niceritrol (**11a**) und Sila-hepronicate (**12a**), den siliciumhaltigen Analoga des Cholesterolsenkens Niceritrol (**11b**)¹⁵ und des Vasodilators Hepronicate (**12b**),¹⁶ unter Beweis gestellt werden.¹⁰



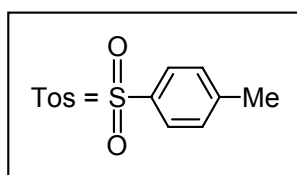
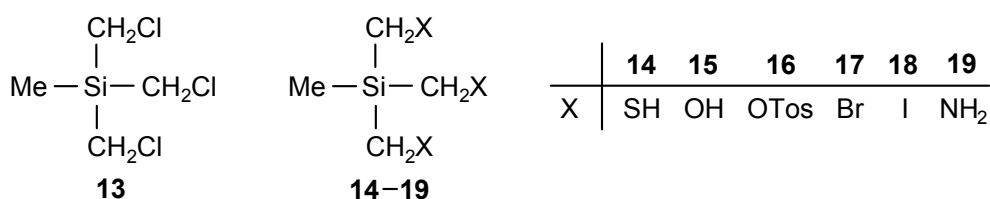
Diese Beispiele demonstrieren die Anwendungsbreite von multifunktionalen (Chlormethyl)silanen und ihrer Derivate für die siliciumorganische Synthese. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand daher darin, in Fortführung der oben beschriebenen Untersuchungen neue tri- und difunktionelle (Chlormethyl)silane zu synthetisieren, sie als Ausgangsmaterialien für die Darstellung weiterer Silane des allgemeinen Formeltyps

2. Zielsetzung

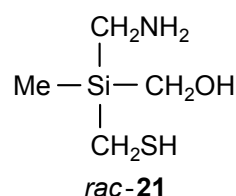
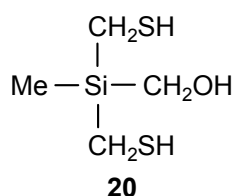
$R(\text{SiCH}_2\text{X})_3$ und $\text{R}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2$ (R = organischer Rest; X = funktionelle Gruppe) zu verwenden und diese für verschiedene Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen der Chemie zu nutzen.

2.1.1 Trifunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Tris(chlormethyl)methylsilan

Tris(chlormethyl)methylsilan (**13**) ist bereits seit vielen Jahren bekannt und als ein Produkt der radikalischen Chlorierung von (Chlormethyl)trimethylsilan¹³ oder als Zwischenstufe der Synthese von $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ (Si-triphos)^{11c} zugänglich. Diese Synthesen sind jedoch sehr unspezifisch und mit hohem Aufwand zur Isolierung und Reinigung verbunden, was zu extrem schlechten Ausbeuten führt. Daher war es im Rahmen dieser Arbeit zunächst notwendig, die Synthese von **13** durch Umsetzung von Trichlormethylsilan mit Bromchlormethan und *n*-Butyllithium entscheidend zu verbessern. Durch anschließende Substitution der Chlor-Atome sollten dann die trifunktionellen Silane **14–19** zugänglich gemacht werden, da diese einerseits vielseitige Synthesebausteine für die Entwicklung siliciumorganischer Wirkstoffe mit einem trifunktionellen siliciumhaltigen „Kern“ darstellen und andererseits auch als tripodale Liganden für die Koordination von Übergangsmetallen von Interesse sind.



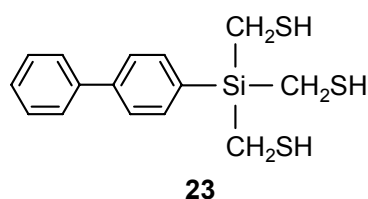
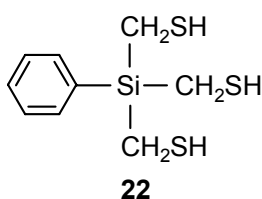
Ein weiteres Ziel dieses Projektes war die Ausarbeitung einer Syntheseroute, die zu trifunktionellen und zugleich gemischt-funktionalisierten Silanen des allgemeinen Formeltyps $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{X})_2(\text{CH}_2\text{X}')$ oder $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{X}')(\text{CH}_2\text{X}'')$ führt. In diesem Zusammenhang sollten, aufbauend auf den Ergebnissen zur Darstellung der Silane **14–19**, die Verbindungen **20** und *rac*-**21** synthetisiert und auf ihre chemischen Eigenschaften hin untersucht werden.



2.1.2 Trifunktionelle Synthesebausteine – Aryltris(mercaptomethyl)silane und ihre Derivate

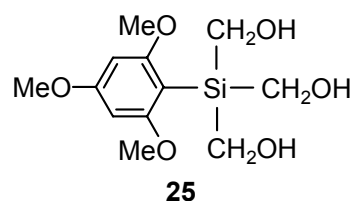
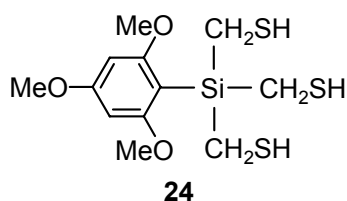
Trifunktionelle Silane des allgemeinen Formeltyps $\text{RSi}(\text{CH}_2\text{SR}')_3$ sind seit mehreren Jahren bekannt und haben zunehmend an Bedeutung gewonnen. So stellen (Phenylthiomethyl)silane wichtige Zwischenstufen bei der Synthese entsprechender (Lithiomethyl)silane dar, da die C–S-Bindungen reaktiv durch Elektronentransferreagenzien wie Lithiumnaphthalenid oder Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenylid (LiDBB) gespalten werden können.^{5,9} Außerdem eignen sich Tris(alkylthiomethyl)silane als tripodale Thioether-Liganden für die Koordination von Übergangsmetallen.^{11e} In diesem Zusammenhang wurden in jüngerer Zeit die beiden Liganden $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{SMe})_3$ und $\text{RSi}(\text{CH}_2\text{SMe})_3$ ($\text{R} = (1,1'\text{-Biphenyl})\text{-4-yl}$) synthetisiert und für die Darstellung von Wolfram-Komplexen zur Untersuchung ihrer koordinierenden Eigenschaften eingesetzt.^{11m} Beide Liganden eignen sich zudem zur Herstellung monomolekularer Schichten auf Goldoberflächen und können so deren chemische und physikalische Eigenschaften modifizieren.

Interessanterweise finden sich in der Literatur viele Beispiele für trifunktionelle siliciumhaltige Thioether, während über entsprechende Mercapto-Derivate bisher jedoch nicht berichtet wurde. Diese stellen, vor allem aufgrund der geringeren sterischen Hinderung an den Schwefel-Atomen, ebenfalls potentielle Chelatliganden zur Koordination von Übergangsmetallen dar. Aus diesem Grund sollten im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von den analogen Chlorsilanen die beiden Verbindungen Tris(mercaptomethyl)phenylsilan (**22**) und (1,1'-Biphenyl)-4-yltris(mercaptomethyl)silan (**23**) synthetisiert werden. Diese Verbindungen sind als tripodale Liganden, z. B. für die Bildung monomolekularer Schichten auf Goldoberflächen,^{11m} von Interesse.



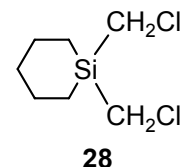
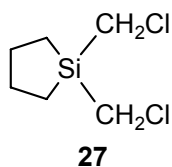
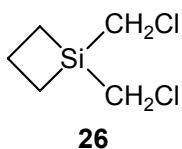
2. Zielsetzung

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit sollte die Synthese eines universell einsetzbaren Reagenzes sein, mit welchem die $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ -Einheit in andere Moleküle oder auf Kieselgel-Oberflächen eingeführt werden kann. Aufbauend auf vorangegangene Arbeiten zur *Si*-2,4,6-Trimethoxyphenyl-Einheit als neuartige Schutzgruppe für Silicium in siliciumorganischen Synthesen^{3g,17} sollte daher die Verbindung Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**24**) dargestellt und bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften, vor allem hinsichtlich der Abspaltung der Schutzgruppe im sauren Medium, untersucht werden. Zusätzlich war es von Interesse, das analoge trifunktionelle Tris(hydroxymethyl)silan **25** zu synthetisieren, um die Stabilität der *Si*-2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe in Gegenwart OH-acider funktioneller Gruppen zu prüfen.



2.1.3 Difunktionelle Synthesebausteine – Derivate von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacycloalkanen

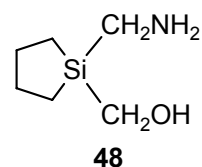
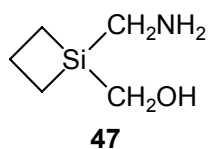
Vorausgegangene Arbeiten haben gezeigt, dass Silacycloalkan-Gerüste wichtige Baueinheiten in biologisch aktiven Silicium-Verbindungen sein können. So stellen sie beispielsweise ein Strukturelement in siliciumhaltigen Wirkstoffen (wie z. B. dem Antiemetikum Silavenlafaxine und seinen Derivaten)^{2k,18} und funktionalisierten β -Carbonylsilanen mit einem Silacyclohexan-Gerüst¹⁹ sowie einigen cytotoxischen Silacycloalkan-basierten Thiosemicarbazonen dar.²⁰ Ein Ziel dieser Arbeit sollte daher die Synthese von neuen difunktionalisierten siliciumhaltigen Bausteinen sein, die sich von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclobutan (**26**), 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclopentan (**27**) und 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclohexan (**28**) ableiten. Die Silane **27** und **28** sind bereits bekannt und durch Umsetzung von Dichlorbis(chlormethyl)silan mit entsprechenden Grignard-Reagenzien zugänglich, die aus 1,4-Dibrombutan bzw. 1,5-Dibrompentan erhältlich sind,^{11b} jedoch sind die beschriebenen Ausbeuten schlecht. Daher war es im Rahmen dieser Arbeit zunächst notwendig, die Synthesen von **27** und **28** durch Umsetzung der entsprechenden Dichlorsilacycloalkane mit Bromchlormethan/*n*-Butyllithium entscheidend zu verbessern und das bisher unbekannte Silacyclobutan-Derivat **26** auf gleichem Wege zu synthetisieren.



Durch anschließende Substitution der Chlor-Atome von **26–28** sollten die difunktionellen Silane **29–46** dargestellt werden, da sie einerseits vielseitige Synthesebausteine für die Entwicklung siliciumorganischer Wirkstoffe mit einem difunktionellen Silacycloalkan-Gerüst darstellen und andererseits als bidentate Liganden für die Koordination von Übergangsmetallen von Interesse sind. Für die 1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacycloalkane **40** und **46** ist beispielsweise die Reaktion mit Kaliumtetrachloroplatinat(II) bekannt, die zu Komplexen des „Silaplatin“-Typs führt.^{11b}

<p style="text-align: center;">29–46</p>	X	SH	OH	OTos	Br	I	NH ₂	<p style="margin: 0;">Tos = </p>
	n = 1	29	30	31	32	33	34	
	n = 2	35	36	37	38	39	40	
	n = 3	41	42	43	44	45	46	

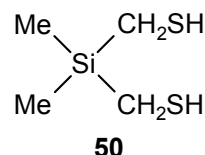
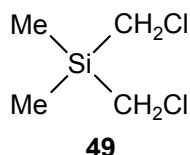
Ein weiteres Ziel dieses Projektes war die Ausarbeitung einer Syntheseroute, die zu difunktionellen und zugleich gemischtfunktionalisierten Silanen des allgemeinen Formeltyps $R_2Si(CH_2X)(CH_2X')$ führt. In diesem Zusammenhang sollten, aufbauend auf den Ergebnissen zur Darstellung der Silane **29–46**, die Verbindungen **47** und **48** synthetisiert werden, die als Bausteine zur Darstellung biologisch aktiver Silicium-Verbindungen von Interesse sind.



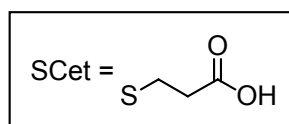
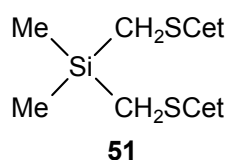
2.1.4 Difunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Bis(chlormethyl)dimethylsilan

Bis(chlormethyl)dimethylsilan (**49**) ist bereits seit vielen Jahren bekannt und heute auch kommerziell erhältlich. Wurde es früher ausschließlich durch radikalische Chlorierung von (Chlormethyl)trimethylsilan gewonnen,¹³ so stellt man es heute durch Umsetzung von Chlorbis(chlormethyl)methylsilan oder Chlor(chlormethyl)dimethylsilan mit entsprechenden Grignard-Reagenzien her.²¹ Außerdem wurde bereits über die Synthese von **49** durch Umsetzung von Dichlordimethylsilan mit *in situ* generiertem (Chlormethyl)lithium berichtet.^{3a,b}

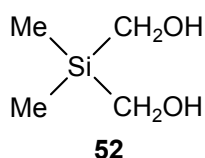
2. Zielsetzung



Ein Ziel dieser Arbeit war, ausgehend von **49**, die Ausarbeitung einer verbesserten Methode zur Synthese von Bis(mercaptomethyl)dimethylsilan (**50**), für welches bisher nur eine Darstellung mit relativ schlechter Ausbeute beschrieben wurde.²² Zuvor sollte die bereits bekannte Synthese von **49** durch Umsetzung von Dichlordimethylsilan mit Bromchlormethan/*n*-Butyllithium reproduziert und optimiert werden. Das Bis(mercaptomethyl)silan **50** ist als verbrückender Chelatligand zur Synthese von Thiolato-Komplexen von Eisencarbonyl-Verbindungen von Interesse, die als Modellverbindungen für die [Fe-only]-Hydrogenase zur katalytischen Freisetzung von elementarem Wasserstoff Bedeutung haben.²³ Weitere interessante Möglichkeiten zum Einsatz von Verbindung **50** ergeben sich durch eine weitere Funktionalisierung der SH-Gruppen. So ist die regioselektive radikalische Addition von aromatischen und aliphatischen Thiolen an Vinylsilane bei Anwesenheit von Radikalstartern wie Azobis(isobutyronitril) (AIBN) schon seit einigen Jahren eine leistungsfähige Methode zur Synthese von substituierten (Sulfanylethyl)silanen des allgemeinen Formeltyps $R_3Si(CH_2)_2SR$.²⁴ In diesem Zusammenhang sollte im Rahmen dieser Arbeit die radikalische Addition des Silans **50** an terminale Alkene erprobt werden, um auf diese Weise einen Zugang zu Verbindungen des allgemeinen Formeltyps $Me_2Si(CH_2S(CH_2)_2R)_2$ zu ermöglichen. Das Ziel bestand dabei in der Synthese der Modellverbindung Bis((2-carboxyethylthio)methyl)dimethylsilan (**51**), welches einen interessanten siliciumhaltigen Synthesebaustein darstellt, unter anderem auch zur Komplexbildung von Übergangsmetallen.

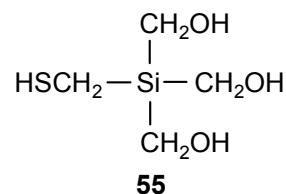
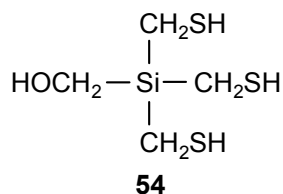
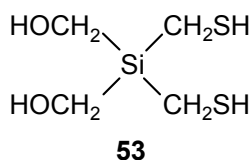


Ein weiterer Schwerpunkt war die Optimierung der Synthese von Bis(hydroxymethyl)dimethylsilan (**52**) ausgehend von **49**.^{21,25} Dieses Silan stellt ein potentiell Edukt für die Synthese entsprechender (Nitratomethyl)silane dar, deren Stabilität und Eigenschaften deutlich von denen ihrer Kohlenstoff-Analoga abweichen können.⁸



2.1.5 Tetrafunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan

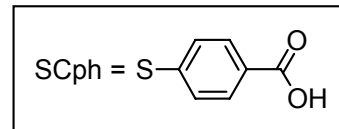
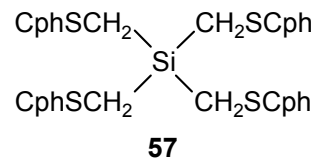
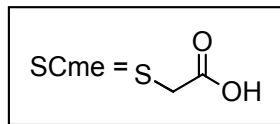
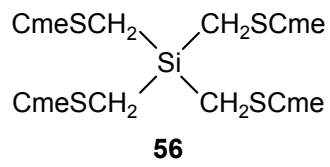
Tetrakis(chlormethyl)silan (**1**) hat sich in jüngerer Zeit bereits als wertvolle Ausgangsverbindung zur Synthese symmetrischer tetrafunktionalisierter Silane des allgemeinen Formeltyps $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_4$ erwiesen.^{3g,4,8} In Fortsetzung dieser Arbeiten sollte versucht werden, ausgehend von Verbindung **1** neue tetrafunktionelle, gemischt-funktionalisierte Silane des allgemeinen Formeltyps $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_3(\text{CH}_2\text{X}')$ bzw. $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2(\text{CH}_2\text{X}')_2$ zu synthetisieren und auf ihre chemischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Zu diesem Zweck sollten die beiden gemischt-funktionalisierten Silane **53** und **54** synthetisiert werden, welche ebenfalls als verbrückende Chelatliganden zur Synthese von Thiolato-Komplexen von Eisencarbonyl-Verbindungen von Interesse sind.²³ Zusätzlich war geplant, diese Serie von gemischt-funktionalisierten Silanen durch die Synthese und Charakterisierung des Derivats **55** zu vervollständigen.



Ein weiteres Projekt betraf die Synthese neuartiger siliciumhaltiger Bausteine als vernetzende Liganden für den Aufbau metallhaltiger Koordinationspolymere und metallorganischer Netzwerke (*metallo-organic frameworks*, MOFs).²⁶ Durch Variation der Metall-Koordinationszentren und der organischen Brücken können die Eigenschaften der resultierenden Polymere gezielt beeinflusst werden. Die weitverbreitetsten organischen Liganden dieser Art sind Polycarbonsäuren und Polypyridine, von denen einige auch Silicium-Zentren besitzen.²⁷ Von besonderem Interesse sind hier tetradentate Liganden, da diese zu dreidimensional-vernetzten Polymeren führen, welche sich durch ein hohes Maß an Regelmäßigkeit, Stabilität und Porosität auszeichnen. In diesem Zusammenhang sollten im Rahmen dieser Arbeit die neuen polydentaten Liganden Tetrakis((carboxymethylthio)methyl)silan (**56**) und Tetrakis((4-carboxyphenylthio)methyl)silan (**57**) synthetisiert werden, da sie sowohl die koordinierenden Eigenschaften von Tetracarbonsäuren als auch von

2. Zielsetzung

Tetrathioethern^{6,28} in sich vereinen und somit völlig neue Möglichkeiten zum Aufbau dreidimensionaler MOFs bieten könnten.



2.2 Funktionalisierte (2-Halogen-5-pyridyl)silane

Halogenierte Pyridyl-Substituenten sind wichtige funktionelle Gruppen in der Medizinischen Chemie und werden häufig zur Beeinflussung struktureller oder elektronischer Eigenschaften biologisch aktiver Moleküle verwendet.²⁹ Fluor- und Chlorpyridine zeichnen sich vor allem durch zwei Möglichkeiten zur Einführung funktioneller Gruppen aus: Durch selektive Lithiierung sind Reaktionen mit einer großen Vielzahl von Elektrophilen möglich,³⁰ andererseits können die Halogen-Atome, sofern sie sich in aktivierten Positionen befinden, durch mannigfaltige Nucleophile ersetzt werden.³¹ Die Regioselektivität solcher Substitutionsreaktionen kann durch die Anwesenheit siliciumhaltiger Substituenten am Pyridyl-Ring entscheidend beeinflusst oder sogar umgekehrt werden.³² Außerdem wurde gezeigt, dass Silyl-Gruppen in 2,2'-Bipyridin-Liganden Änderungen in den physikalisch-chemischen Eigenschaften resultierender Übergangsmetall-Komplexe verursachen.³³ Neben dieser Beeinflussung durch siliciumhaltige Substituenten an Pyridin-Gerüsten können zum anderen auch Halogen-substituierte Pyridyl-Gruppen eine Aktivierung von Si-C-Bindungen in Organylsilanen verursachen, was man sich bei der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion von Organylsilanen mit Alkyl- oder Arylhalogeniden oder -triflaten (Hiyama-Kupplung) zu Nutze macht.³⁴

Diese besonderen Eigenschaften unterstreichen die Bedeutung von Pyridylsilanen in der siliciumorganischen Synthese und machen sie zu interessanten Bausteinen in der Entwicklung neuer biologisch aktiver Silicium-Verbindungen. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand daher darin, neuartige (2-Halogen-5-pyridyl)silane (Halogen = F, Cl) mit einer weiteren funktionellen Gruppe zu synthetisieren und sie als Ausgangsmaterialien für die Entwicklung neuer siliciumhaltiger Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen. Dazu sollte zunächst aufbauend auf den Ergebnissen zur Kupplungsreaktion von Chlorsilanen mit *in situ*-generiertem (Chlormethyl)lithium (vgl. Abschnitt 2.1) eine analoge Synthese ausgehend von 5-Brom-2-halogenpyridinen erarbeitet werden, mit dem Ziel, selektiv (2-Halogen-5-pyridyl)-Gruppen in Silan-Gerüste einführen zu können.

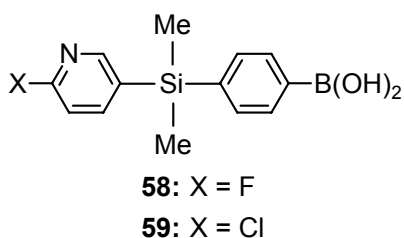
2.2.1 Siliciumhaltige Boronsäuren

In neuerer Zeit haben Boronsäuren zahlreiche Anwendungen als wertvolle Reagenzien zur Synthese von Verbindungen in den Bereichen Pharmazeutika, Agrochemikalien etc. gefunden.³⁵ Die Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Aryl- oder Heteroarylboronsäuren mit Aryl- oder Heteroarylhalogeniden oder -triflaten (Suzuki-Miyaura-

2. Zielsetzung

Kupplung) hat sich als leistungsfähige Methode zur Knüpfung von C–C-Bindungen erwiesen.³⁶ Zusätzlich besitzen Boronsäuren und ihre Derivate viele weitere Anwendungsmöglichkeiten, vor allem in der Biochemie und Medizinischen Chemie: Als Promotoren und Katalysatoren,³⁷ als Schutzgruppen für Diole und Diamine,³⁸ als „Rezeptoren“ und Sensoren für Kohlenhydrate,³⁹ als antimikrobielle Wirkstoffe und Enzymhemmer⁴⁰ sowie für Transmembrantransporte.⁴¹ Trotz dieser großen Anwendungsbreite wurde bisher an siliciumhaltigen Boronsäuren nur eine kleine Anzahl von *para*-Silylsubstituierten Phenylboronsäuren beschrieben, hauptsächlich im Bereich der Materialwissenschaften.⁴²

Ein Ziel dieser Arbeit bestand darin, die beiden Verbindungen 4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (**58**) und 4-((2-Chlor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (**59**) zu synthetisieren, die als Vorstufen zur Synthese biologisch aktiver Siliciumverbindungen von großem Interesse sind. Über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion könnten sie analog zu bekannten Pyridylboronsäuren⁴³ als siliciumhaltige Synthesebausteine mit (2-Halogen-5-pyridyl)-Substituenten in die verschiedensten Moleküle, insbesondere zum Aufbau siliciumorganischer Wirkstoffe, eingeführt werden. Dieses synthetische Potential sollte im Rahmen dieser Arbeit anhand einer Modell-Kupplungsreaktion demonstriert werden.



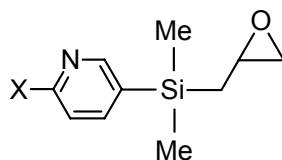
2.2.2 (Oxiran-2-ylmethyl)silane

Epoxide besitzen eine besondere Kombination aus Stabilität, Reaktivität und synthetischer Flexibilität und werden daher oft als vielseitige und selektive Intermediate verwendet.^{44,45} Ihre Fähigkeit, unter Angriff verschiedenster Nucleophile stereospezifische Ringöffnungsreaktionen zur Bildung von difunktionellen Verbindungen einzugehen, unterstreicht die Bedeutung von Epoxiden als sehr wichtige chirale Synthesebausteine.⁴⁵ Sie haben Anwendung als verbindendes Reagenz in der Farbindustrie⁴⁶ oder Textilveredlung,⁴⁷ als Vorstufen für Polymere⁴⁸ und als wertvolle Intermediate in der Medizinischen Chemie gefunden;⁴⁹ außerdem wurde die Epoxid-Einheit als funktionelle Gruppe in einigen Naturstoffen nachgewiesen.⁵⁰

2. Zielsetzung

Siliciumhaltige Epoxide nehmen eine Sonderstellung ein, da das Silicium-Atom die Reaktivität der Epoxid-Gruppe maßgeblich beeinflusst. In diesem Zusammenhang ist die Stabilisierung positiver Ladungen in der β -Position siliciumhaltiger Substituenten (β -Effekt des Siliciums) eine sehr wichtige Eigenschaft zur Kontrolle einer Vielzahl von Ringöffnungsreaktionen.⁵¹ Aus diesem Grund sind siliciumhaltige Epoxide als chirale Reagenzien für die stereokontrollierte Synthese siliciumbasierter Wirkstoffe von besonderem Interesse.

Im Rahmen eines zweiten Teilprojektes zur Darstellung von funktionalisierten (2-Halogen-5-pyridyl)silanen sollten daher die beiden Epoxide (2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (**60**) und (2-Chlor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (**61**) synthetisiert werden, die interessante siliciumhaltige Bausteine zur Synthese biologisch aktiver Silicium-Verbindungen darstellen.



60: X = F

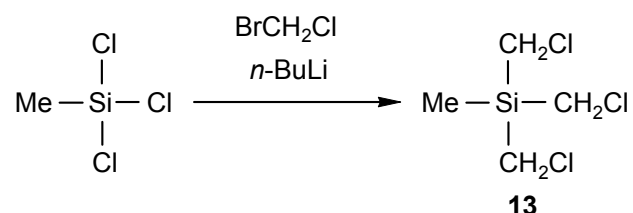
61: X = Cl

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

3.1 Trifunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Tris(chlormethyl)methylsilan

3.1.1 Synthese von Tris(chlormethyl)methylsilan (**13**)

Tris(chlormethyl)methylsilan (**13**) wurde in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 1 dargestellt. Dabei wurde Trichlormethylsilan mit drei Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei -70 °C ($\pm 5\text{ °C}$) umgesetzt.

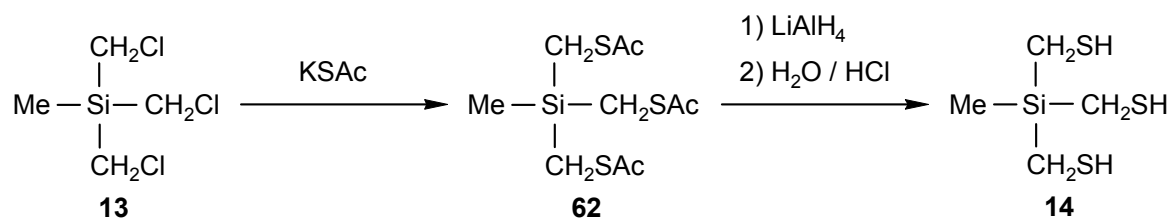


Schema 1

Verbindung **13** wurde als farblose Flüssigkeit isoliert (Ausbeute 72%). Im Unterschied zur Synthese des tetrafunktionellen Derivats **1** wurde die Bildung von (2-Chlorethyl)silanen als Nebenprodukt nicht beobachtet. Verbindung **13** wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.1.2 Synthese von Tris(mercaptomethyl)methylsilan (**14**)

Tris(mercaptomethyl)methylsilan (**14**) wurde ausgehend von **13** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 2 in einer Gesamtausbeute von 85% dargestellt. Durch Umsetzung von **13** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man Tris(acetylthiomethyl)methylsilan (**62**) (Ausbeute 92%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließender Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **14** erhalten wurde (Ausbeute 92%).

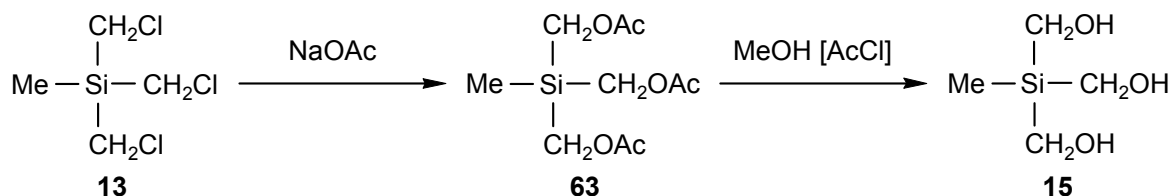


Schema 2

Die Verbindungen **14** und **62** wurden als farblose bzw. gelbe Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.1.3 Synthese von Tris(hydroxymethyl)methylsilan (**15**)

Tris(hydroxymethyl)methylsilan (**15**) wurde ausgehend von **13** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 3 in einer Gesamtausbeute von 75% dargestellt. Die Reaktion von **13** mit Natriumacetat in Dimethylformamid ergab Tris(acetoxymethyl)methylsilan (**63**) (Ausbeute 86%), welches durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Acetylchlorid zu **15** umgesetzt wurde (Ausbeute 87%).



Schema 3

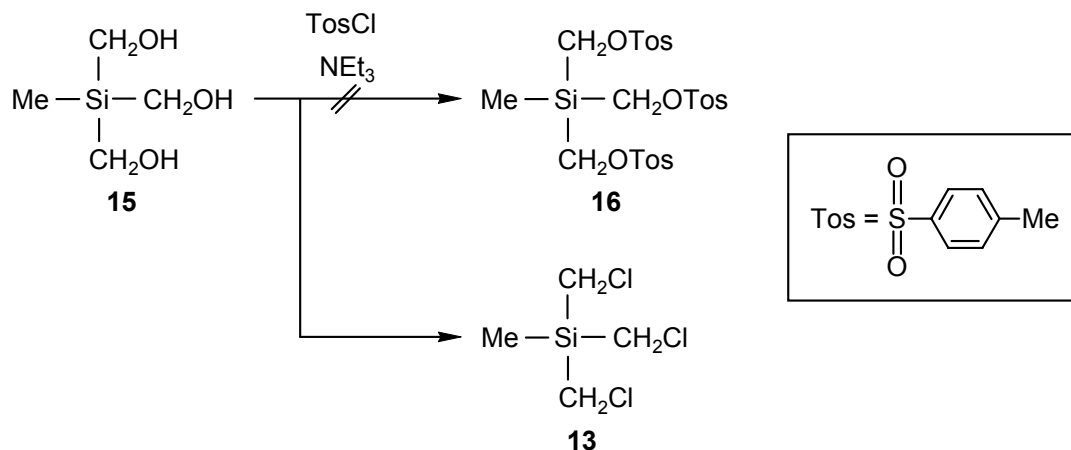
Verbindung **15** konnte in Form farbloser Kristalle isoliert werden, wogegen die Zwischenstufe **63** als gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde. Die Identität beider Silane wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindung **15**) sichergestellt.

3.1.4 Synthese von Tris(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)methylsilan (**16**)

Bei ersten Versuchen zur Synthese von Tris(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)methylsilan (**16**) wurde **15** gemäß Schema 4 mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Acetonitril in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Diese Vorgehensweise führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt **16**, sondern zu einer quantitativen Überführung (GC-Kontrolle) in

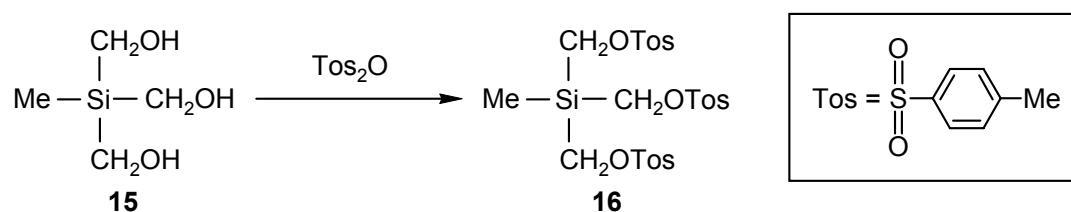
3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

Tris(chlormethyl)methylsilan (**13**), welches nach Reinigung mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel und anschließender Kugelrohrdestillation in 68%iger Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema 4

Die Bildung des (Chlormethyl)silans **13** weist auf eine Weiterreaktion des primär entstandenen Produkts **16** durch nucleophile Substitution mittels Chlorid-Anionen hin. Um diese Reaktion zu verhindern, wurde *p*-Toluolsulfonsäurechlorid durch das entsprechende Säureanhydrid ersetzt. Durch Umsetzung von **15** mit *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid in Dichlormethan konnte **16** gemäß Schema 5 in einer einstufigen Synthese dargestellt werden.

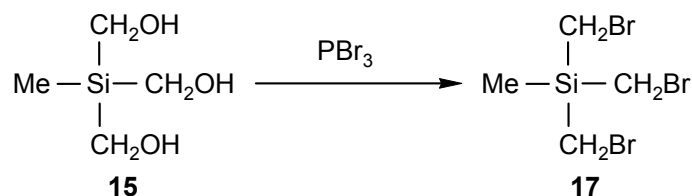


Schema 5

Verbindung **16** wurde als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (Ausbeute 77%). Die Charakterisierung von **16** erfolgte mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse.

3.1.5 Synthese von Tris(brommethyl)methylsilan (**17**)

Tris(brommethyl)methylsilan (**17**) wurde ausgehend von **15** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 6 dargestellt. Dazu wurde **15** mit Phosphortribromid in Toluol umgesetzt.

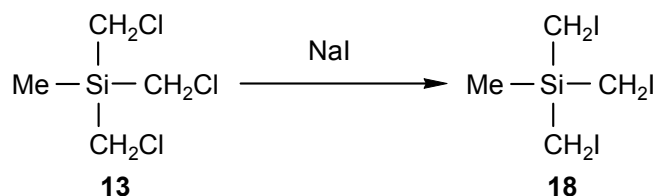


Schema 6

Verbindung **17** wurde als farblose Flüssigkeit isoliert (Ausbeute 86%) und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.1.6 Synthese von Tris(iodmethyl)methylsilan (**18**)

Tris(iodmethyl)methylsilan (**18**) wurde durch eine Finkelstein-Reaktion ausgehend von **13** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 7 erhalten. Hierzu wurde **13** mit Natriumiodid in Aceton in 93%iger Ausbeute zu **18** umgesetzt.



Schema 7

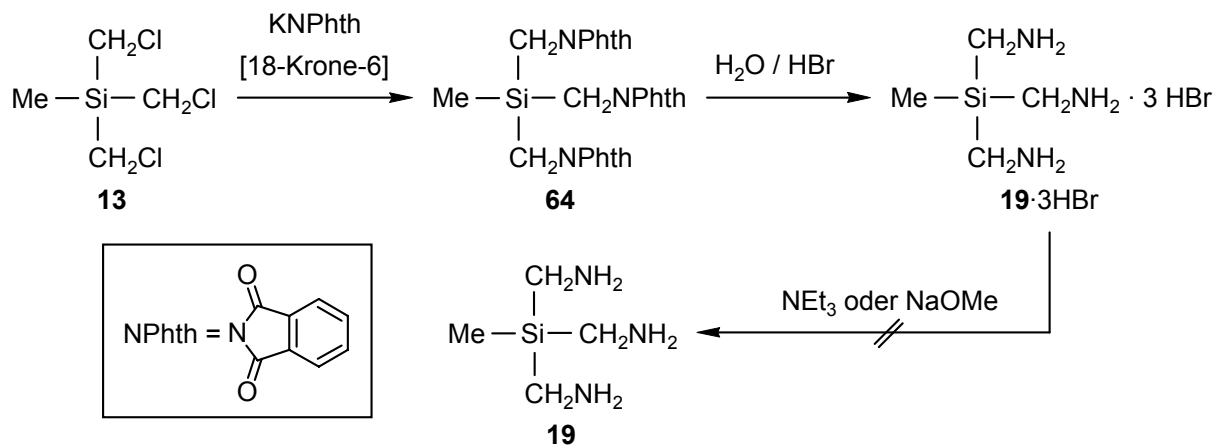
Verbindung **18** wurde als gelbliche Flüssigkeit isoliert. Die Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt.

3.1.7 Synthese von Tris(aminomethyl)methylsilan-trihydrobromid (**19**·3HBr)

Tris(aminomethyl)methylsilan (**19**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht in freier Form synthetisiert werden, wurde allerdings als das entsprechende Trihydrobromid erhalten. Tris(aminomethyl)methylsilan-trihydrobromid (**19**·3HBr) wurde ausgehend von **13** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 8 in einer Gesamtausbeute von 69% dargestellt. Durch Umsetzung von **13** mit Kaliumphthalimid in Dimethylformamid in Gegenwart von 18-

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

Krone-6 erhielt man Methyltris(phthalimidomethyl)silan (**64**) (Ausbeute 90%), welches durch saure Hydrolyse mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in **19**·3HBr überführt wurde (Ausbeute 77%).



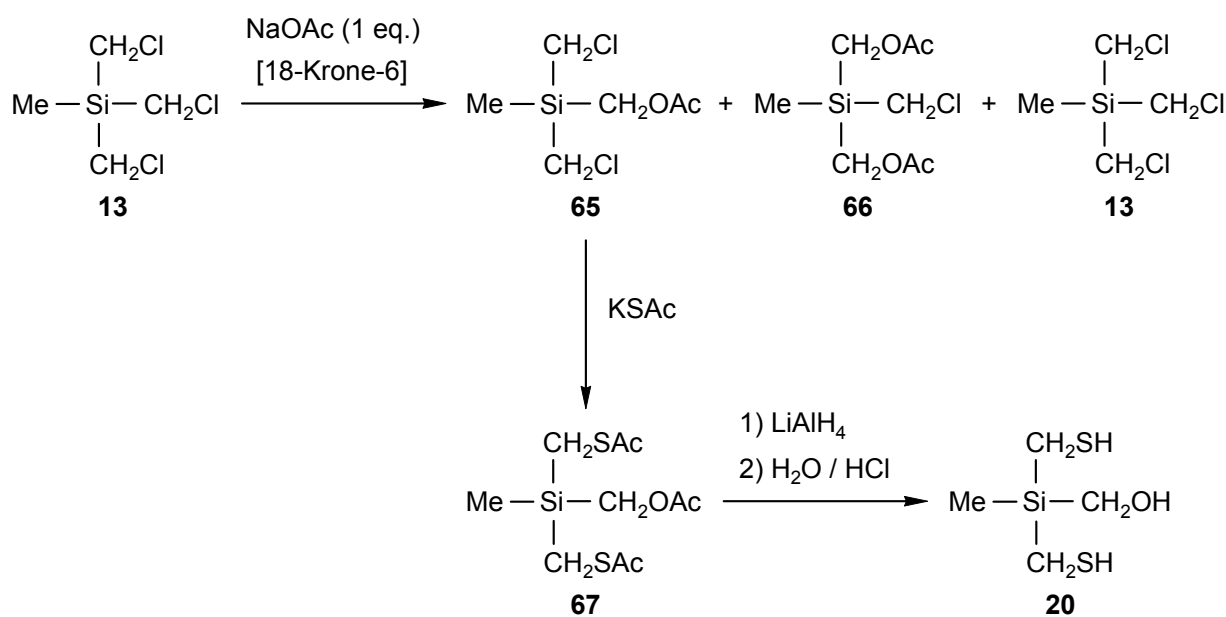
Schema 8

Die Verbindungen **19**·3HBr und **64** wurde in Form farbloser Feststoffe isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

Die versuchte Überführung von **19**·3HBr in das freie Amin **19** durch Soxleth-Extraktion mit Triethylamin scheiterte an der extrem schlechten Löslichkeit des Trihydrobromids in Triethylamin, so dass keine Reaktion beobachtet werden konnte und das Ammonium-Salz quantitativ zurückgewonnen wurde. Weitere Versuche, das Trihydrobromid mit Triethylamin oder Natriummethanolat in polaren Lösungsmitteln zu deprotonieren, scheiterten aufgrund einer Spaltung der Si–C-Bindungen, welche zur Freisetzung von Methylamin führte. Diese große Empfindlichkeit von Si–CH₂NH₂-Bindungen gegenüber polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen sowie zahlreichen Nucleophilen ist von ähnlichen difunktionellen (Aminomethyl)silanen bereits bekannt.^{11b,52,53} Aus diesem Grund führte auch die Umsetzung der Phthalimid-Verbindung **64** mit Hydrazinhydrat in ethanolischer Lösung zu einer Si–C-Bindungsspaltung, deren verschiedene Spaltprodukte nicht isoliert und charakterisiert werden konnten. Auf die mögliche Alternativsynthese von **19** durch Umsetzung von **13** mit Natriumazid zu MeSi(CH₂N₃)₃ und anschließende Reduktion mit Wasserstoff oder Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Amin wurde aufgrund der bekannten Empfindlichkeit und Explosivität von (Azidomethyl)silanen verzichtet.^{8,11b}

3.1.8 Synthese von (Hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)methylsilan (**20**)

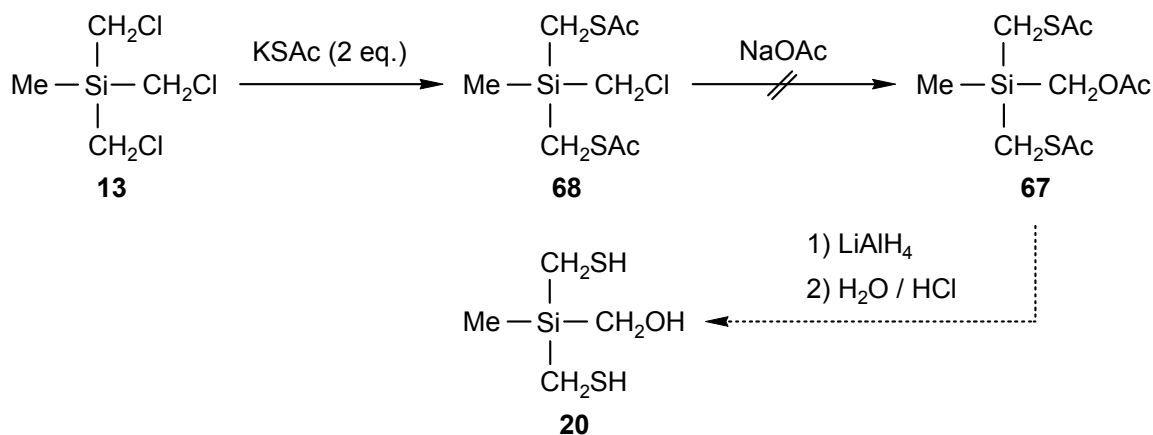
(Hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)methylsilan (**20**) wurde ausgehend von Tris(chlormethyl)methylsilan (**13**) in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 9 in einer Gesamtausbeute von 42% dargestellt. Im ersten Schritt wurde **13** mit einem Mol-Äquivalent Natriumacetat in Dimethylformamid umgesetzt (Erhitzen zum Rückfluss über 24 h), wobei ein Gemisch aus den vier Silanen **13** (32%), $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{OAc})$ (**65**) (48%), $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{OAc})_2$ (**66**) (18%) und **63** (2%) in einem definierten und reproduzierbaren Verhältnis erhalten wurde (GC-Kontrolle). Der Anteil der bevorzugten monosubstituierten Verbindung **65** konnte durch das Hinzufügen einer katalytischen Menge von 18-Krone-6 und mildere Reaktionsbedingungen (Rühren von **13** und Natriumacetat in Dimethylformamid bei 20 °C über 5 Tage) deutlich erhöht werden. Auf diese Weise wurde ein Gemisch aus den drei Silanen **13** (20%), **65** (60%) und **66** (20%) erhalten (GC-Kontrolle), welches mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel aufgetrennt werden konnte, um **65** in 50%iger Ausbeute zu liefern. Durch anschließende Umsetzung von **65** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man (Acetoxymethyl)bis(acetylthiomethyl)methylsilan (**67**) (Ausbeute 89%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **20** erhalten werden konnte (Ausbeute 94%).



Schema 9

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

Mit dem Ziel, die Gesamtausbeute der Zwischenstufe **67** weiter zu verbessern, sollte dessen Synthese ausgehend von **13** auch durch Vertauschen der beiden Substitutionsschritte gemäß Schema 10 versucht werden. Dazu wurde **13** zunächst mit zwei Mol-Äquivalenten Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran umgesetzt, wodurch Bis(acetylthiomethyl)(chlormethyl)methylsilan (**68**) in 61%iger Ausbeute erhalten werden konnte. Der zweite Substitutionsschritt durch Erhitzen einer Mischung von **68** mit Natriumacetat in Dimethylformamid führte jedoch wegen Si–C-Bindungsspaltung nicht zur Verbindung **67**, sondern zu einem Gemisch mehrerer Substanzen, von denen keine isoliert und charakterisiert werden konnte. Aus diesem Grund wurde zur Synthese von **20** und anderen gemischt-funktionalisierten Derivaten zukünftig immer zuerst die Acetoxy-Einheit vor anderen funktionellen Gruppen eingeführt.



Schema 10

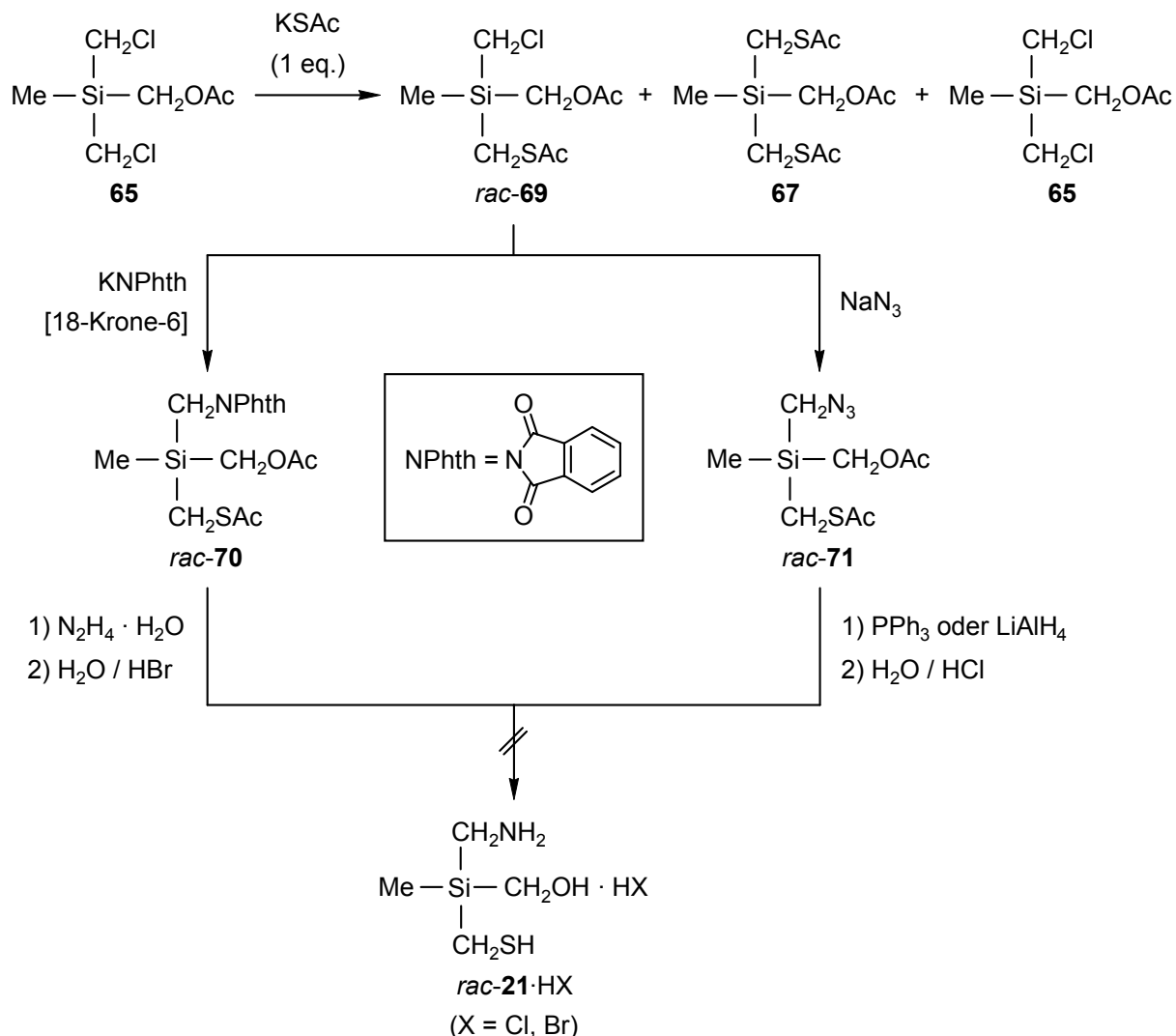
Die Verbindungen **20**, **65**, **67** und **68** wurden als farblose oder gelbe Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (**20**, **67**, **68**: C, H, S; **65**: C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) charakterisiert.

3.1.9 Versuche zur Synthese von *rac*-(Aminomethyl)(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)methylsilan (*rac*-**21**)

Wie in Abschnitt 3.1.7 bereits beschrieben, sind Si–CH₂NH₂-Bindungen, vor allem in Gegenwart weiterer funktioneller Gruppen am Silicium-Atom, äußerst empfindlich und unterliegen leicht einer Si–C-Bindungsspaltung unter Freisetzung von Methylamin. Aus diesem Grund konnte die Synthese von *rac*-(Aminomethyl)(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)methylsilan (*rac*-**21**) im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich durchgeführt werden. Trotzdem konnte die Darstellung von chiralen, gemischt-funktionalisierten Silanen des

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

allgemeinen Formeltyps $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{X}')(\text{CH}_2\text{X}'')$ durch schrittweise Substitution im Zusammenhang mit den Versuchen zur Synthese von *rac*-**21** gemäß Schema 11 erfolgreich demonstriert werden.



Schema 11

Durch Umsetzung des Silans **65** (vgl. Abschnitt 3.1.8) mit einem Mol-Äquivalent Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran bei 20 °C wurde ein Gemisch aus den drei Silanen **65** (20%), *rac*- $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{OAc})(\text{CH}_2\text{SAc})$ (*rac*-**69**) (66%) und **67** (14%) in einem definierten und reproduzierbaren Verhältnis erhalten (GC-Kontrolle), aus welchem nach Auftrennung mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel *rac*-(Acetoxymethyl)-(acetylthiomethyl)(chlormethyl)methylsilan (*rac*-**69**) in 61%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Um die Zielverbindung *rac*-**21** zu erhalten, wurden zwei unterschiedliche Syntheserouten ausgehend von *rac*-**69** versucht (Schema 11):

Methode A: Durch Reaktion von *rac*-**69** mit Kaliumphthalimid in Dimethylformamid in Gegenwart von 18-Krone-6 wurde *rac*-(Acetoxymethyl)-(acetylthiomethyl)methyl-(phthalimidomethyl)silan (*rac*-**70**) in 85%iger Ausbeute erhalten. Durch anschließende Umsetzung mit Hydrazinhydrat in ethanolischer Lösung und/oder saurer Hydrolyse sämtlicher funktioneller Gruppen in *rac*-**70** mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure sollte dann *rac*-**21**·HBr erhalten werden.

Methode B: Die Reaktion von *rac*-**69** mit Natriumazid in Aceton ergab *rac*-(Acetoxymethyl)(acetylthiomethyl)(azidomethyl)methylsilan (*rac*-**71**) in 74%iger Ausbeute. Dessen weitere Transformation im Sinne einer Staudinger-Reaktion bei niedrigem pH-Wert^{19b} oder durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure sollte zu *rac*-**21**·HCl führen.

In allen Fällen führte die versuchte Umwandlung der SiCH₂NPhth- und SiCH₂N₃-Gruppen in die SiCH₂NH₂-Einheit und die gleichzeitige saure Hydrolyse der (Thio)Ester-Funktionen in einer Eintopf-Synthese zu einer Spaltung der Si–C-Bindungen, wodurch große Mengen leichtflüchtiger, sehr unangenehm riechender Zersetzungsprodukte freigesetzt wurden, die sowohl amin- als auch thiolhaltige olfaktorische Komponenten enthielten.

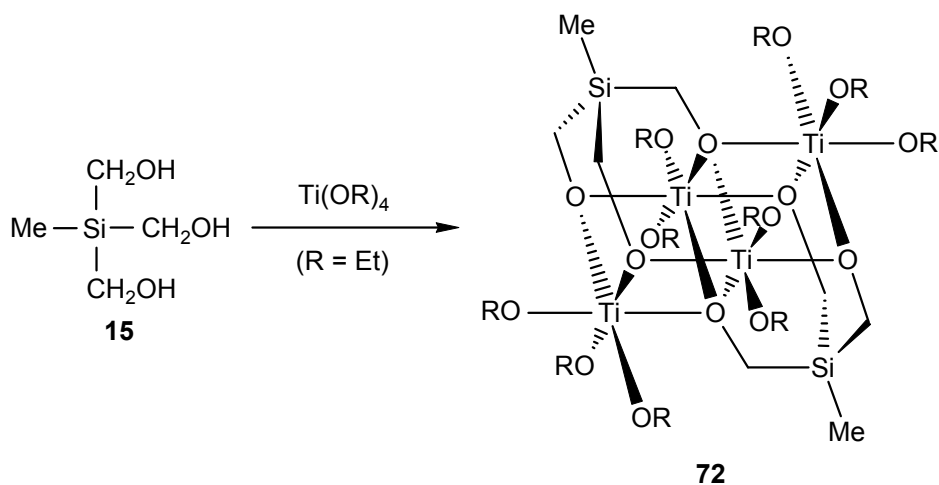
Die Verbindungen *rac*-**69**, *rac*-**70** und *rac*-**71** wurden als farblose oder gelbliche Flüssigkeiten erhalten. Sie wurden mittels Elementaranalyse (*rac*-**69**: C, H, S; *rac*-**70**, *rac*-**71**: C, H, N, S) und NMR-Spektroskopie (*rac*-**69**, *rac*-**70**: ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR; *rac*-**71**: ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-NMR) charakterisiert.

3.1.10 Synthese von Bis[μ_4 -{2-(hydroxymethyl- κO : κO)-2-methyl-2-sila-1,3-propandiolato(3-)- κO : κO : κO , $\kappa O'$: κO }]decakis(ethanolato)tetratitan(IV) (**72**)

Wie in Kapitel 2.1.1 bereits angeführt, stellen manche trifunktionelle Derivate von **13** potentielle tripodale Chelatliganden zur Koordination von Übergangsmetallen dar. So sind beispielsweise vom Kohlenstoff-Analogon von **15**, 1,1,1-(Trishydroxymethyl)ethan (MeC(CH₂OH)₃), und dessen tetrafunktionellem Derivat Pentaerythritol (C(CH₂OH)₄) Umsetzungen mit Titan(IV)alkoxiden bekannt, welche zu tetranuklearen Titan(IV)-Komplexen führen.⁵⁴⁻⁵⁶ Diese Verbindungen sind sowohl als Vorstufen für keramische Beschichtungen mittels Sol-Gel- oder CVD-Verfahren⁵⁴ als auch als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactonen oder Lactamen^{55,57} sowie für die selektive Oxidation von Sulfiden zu Sulfonen⁵⁸ von Interesse. Um das Potential von Tris(hydroxymethyl)methylsilan (**15**) als Chelatligand für analoge Komplexierungsreaktionen zu demonstrieren, wurde **15** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 12 mit

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

Tetraethoxytitan(IV) in Tetrahydrofuran zu dem vierkernigen Titan(IV)-Komplex **72** umgesetzt.



Schema 12

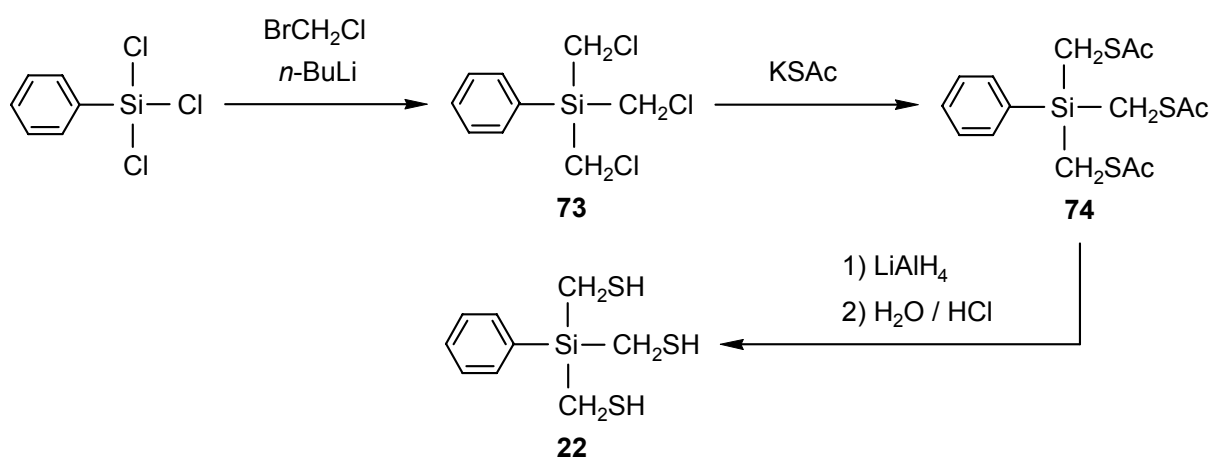
Verbindung **72** konnte als farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden (Ausbeute 71%), jedoch waren sowohl die Ausbeuten als auch die Reinheit des Produktes bei Reproduktionen der Synthese leichten Schwankungen unterworfen. Die Identität von **72** wurde mittels Elementaranalyse (C, H), NMR-Spektroskopie im Festkörper (^{13}C - und ^{29}Si -VACP/MAS-NMR)* sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

* Alle Versuche, Verbindung **72** durch NMR-Spektroskopie in Lösung zu charakterisieren, scheiterten aufgrund einer Zersetzung/Isomerisierung, wobei insgesamt neun ^{29}Si -Signale beobachtet wurden.

3.2 Trifunktionelle Synthesebausteine – Aryltris(mercaptomethyl)silane und ihre Derivate

3.2.1 Synthese von Tris(mercaptomethyl)phenylsilan (**22**)

Tris(mercaptomethyl)phenylsilan (**22**) wurde in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 13 in einer Gesamtausbeute von 56% dargestellt. Dabei wurde Trichlorphenylsilan mit drei Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei -70 °C ($\pm 5\text{ °C}$) umgesetzt, wodurch Tris(chlormethyl)phenylsilan (**73**) gebildet wurde (Ausbeute 83%). Durch Umsetzung von **73** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man Tris(acetylthiomethyl)phenylsilan (**74**) (Ausbeute 86%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **22** erhalten werden konnte (Ausbeute 79%).



Schema 13

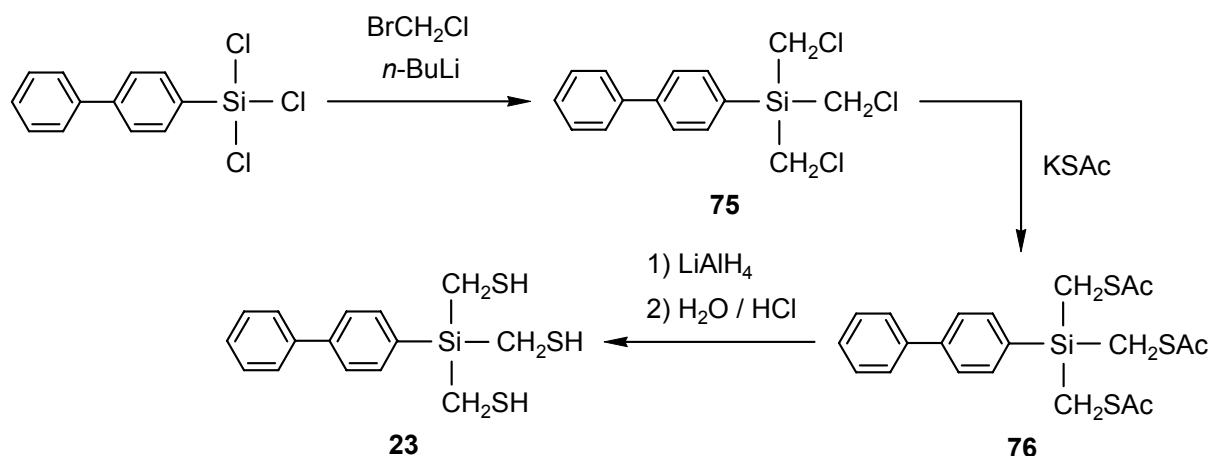
Die Verbindungen **22**, **73** und **74** wurden als farblose bzw. gelbe Flüssigkeiten erhalten und mittels Elementaranalyse (**22**, **74**: C, H, S; **73**: C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.2.2 Synthese von (1,1'-Biphenyl)-4-yltris(mercaptomethyl)silan (**23**)

(1,1'-Biphenyl)-4-yltris(mercaptomethyl)silan (**23**) wurde in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 14 in einer Gesamtausbeute von 25% dargestellt. Dabei wurde (1,1'-Biphenyl)-4-yltrichlorsilan^{11m} mit drei Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei -70 °C ($\pm 5\text{ °C}$) umgesetzt, wodurch (1,1'-Biphenyl)-4-

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

yltris(chlormethyl)silan (**75**) gebildet wurde (Ausbeute 53%). Durch Umsetzung von **75** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man Tris(acetylthiomethyl)(1,1'-biphenyl)-4-ylsilan (**76**) (Ausbeute 78%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **23** gewonnen werden konnte (Ausbeute 61%).

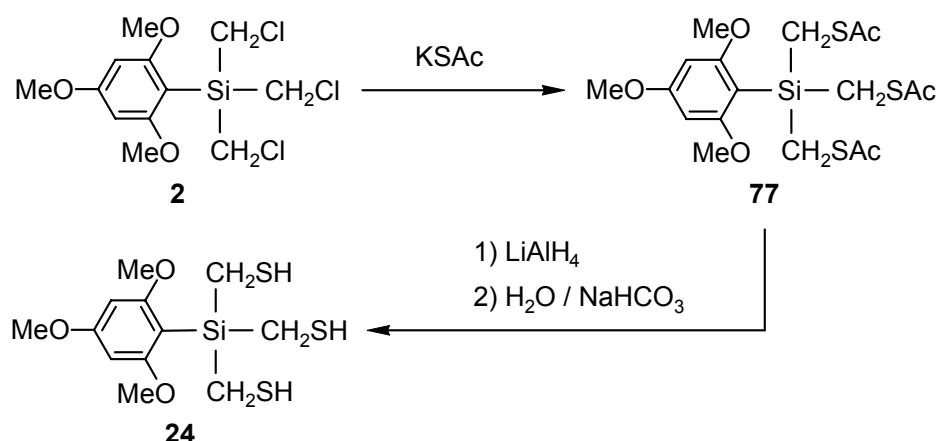


Schema 14

Die Verbindungen **23** und **75** wurden in Form farbloser Kristalle isoliert, wogegen die Zwischenstufe **76** als gelbe Flüssigkeit erhalten wurde. Die Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse (**23**, **76**: C, H, S; **75**: C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindung **23**).

3.2.3 Synthese von Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**24**)

Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**24**) wurde ausgehend von Tris(chlormethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**2**)^{3g} in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 15 in einer Gesamtausbeute von 62% dargestellt. Durch Umsetzung von **2** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran entstand Tris(acetylthiomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**77**) (Ausbeute 79%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende basische wässrige Aufarbeitung das Silan **24** erhalten werden konnte (Ausbeute 78%).

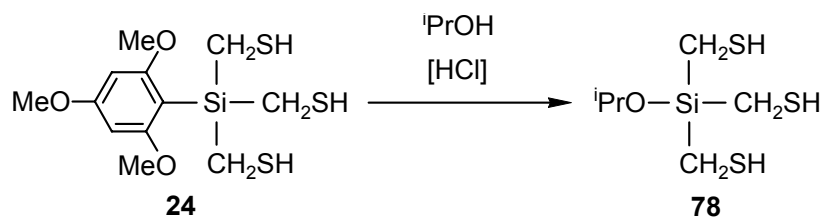


Schema 15

Verbindung **24** wurde als farbloser kristalliner Feststoff isoliert, während die Zwischenstufe **77** als orangefarbene Flüssigkeit erhalten wurde, die bei ungestörter Lagerung zu einem gelben Feststoff erstarrte. Beide Verbindungen wurden mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindung **24**) charakterisiert.

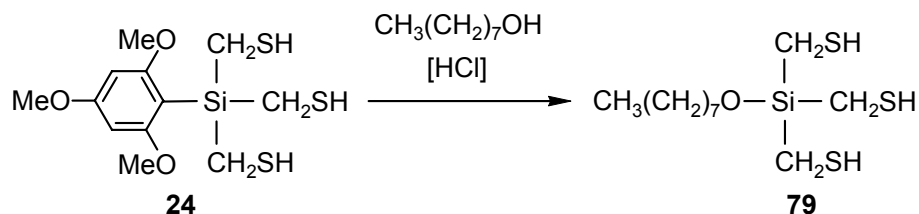
3.2.3.1 Abspaltung der *Si*-2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe aus Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**24**): Synthese von Alkoxytris(mercaptomethyl)silanen

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, stellt Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**24**) einen siliciumhaltigen Baustein dar, mit welchem die $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ -Einheit in beliebige Moleküle oder auf Oberflächen eingeführt werden kann. Um dieses Potential an einem ausgewählten Beispiel zu demonstrieren, wurde **24** mit Isopropanol in etherischer Chlorwasserstoff-Lösung umgesetzt, um über eine selektive $\text{Si}-\text{C}$ -Bindungsspaltung die *Si*-2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe abzuspalten und Isopropoxytris(mercaptomethyl)silan (**78**) zu erhalten (Schema 16).^{3g} Die Ausbeute ist mit 43% trotz eines glatten Reaktionsverlaufs verhältnismäßig schlecht und auf die ähnlichen Siedepunkte von **78** und 1,3,5-Trimethoxybenzol (1,3,5-TMOB) zurückzuführen, wodurch eine saubere Trennung mittels destillativer Verfahren erschwert wird.



Schema 16

Wesentlich einfacher erwies sich die Synthese und Isolierung eines weiteren Alkoxytris(mercaptomethyl)silans: Durch Umsetzung von **24** mit 1-Octanol in etherischer Chlorwasserstoff-Lösung wurde Tris(mercaptomethyl)(1-octyloxy)silan (**79**) erhalten (Schema 17), welches mittels Kugelrohrdestillation problemlos von 1,3,5-TMOB abgetrennt und in 83%iger Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema 17

Die Verbindungen **78** und **79** wurden als farblose Flüssigkeiten isoliert, und ihre Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sichergestellt.

3.2.3.2 Umsetzung von Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**24**) mit Kieselgel: Immobilisierung der Si(CH₂SH)₃-Einheit über eine Si-O-Si-Einheit

Nachdem in Abschnitt 3.2.3.1 demonstriert wurde, dass die *Si*-2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe von **24** leicht entfernt und durch Alkoxy-Gruppen substituiert werden kann, war es von Interesse, die Si(CH₂SH)₃-Einheit in analoger Weise auf Kieselgel-Oberflächen über eine Si-O-Si-Verknüpfung zu immobilisieren.⁵⁹ Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch aus 140 mg **24** und handelsüblichem Kieselgel (300 mg, Partikelgröße 40–63 μm, Porengröße ~60 Å, Porenvolumen ~0.75 ml/g, spezifische Oberfläche ~500 m²/g, MN 815381) mit 2 M etherischer Chlorwasserstoff-Lösung versetzt und die resultierende Suspension 4 Tage bei 20 °C gerührt. Mittels GC-Kontrolle konnte die Abspaltung von 1,3,5-Trimethoxybenzol (1,3,5-TMOB) nachgewiesen werden. Der isolierte farblose Feststoff wurde gründlich mit

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

Diethylether gewaschen, um 1,3,5-TMOB zu entfernen, und dann einer Untersuchung mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie unterzogen.

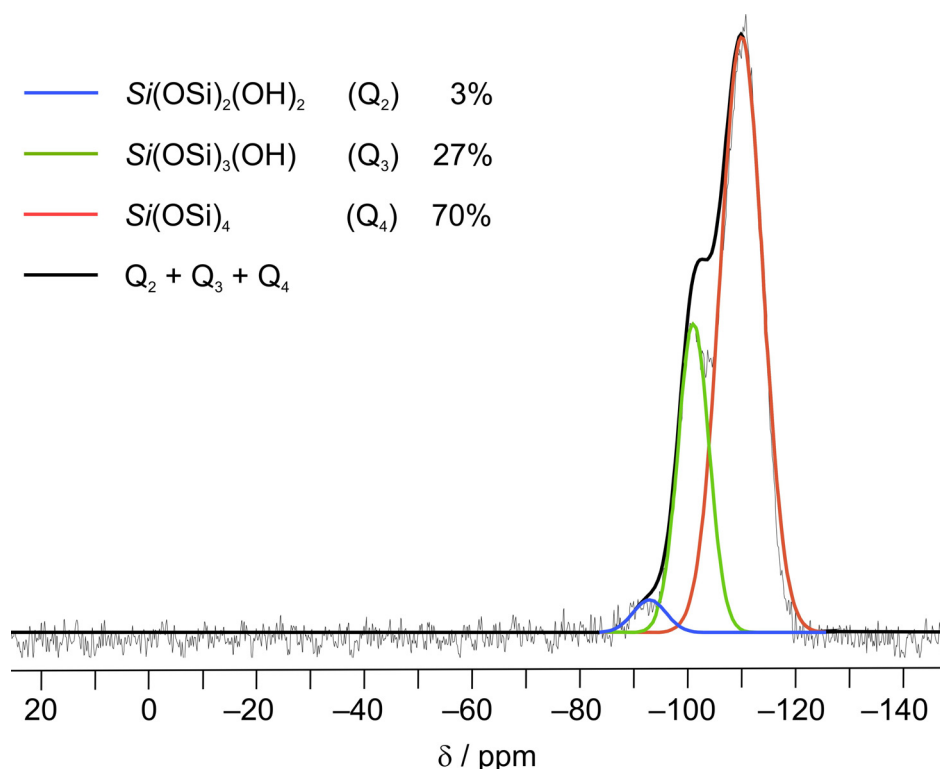


Abb. 1a. Quantitatives Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von handelsüblichem Kieselgel (Partikelgröße 40–63 μm , Porengröße ~ 60 Å, Porenvolumen ~ 0.75 ml/g, spezifische Oberfläche ~ 500 m 2 /g, MN 815381). Die jeweiligen Signale für die Q_2 -, Q_3 - und Q_4 -Einheiten wurden mit dem Programm *Win-NMR* (Version 6.2.0.0) durch Lorentzkurven simuliert, deren Überlagerung das erhaltene Spektrum ergab.

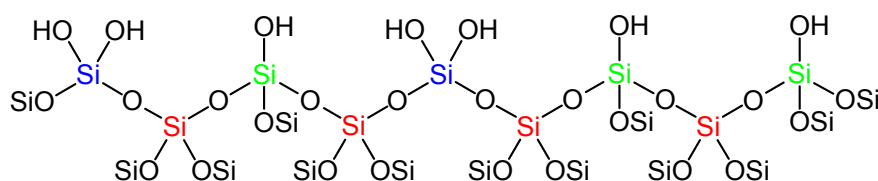


Abb. 1b. Schematische Darstellung der Oberfläche von handelsüblichem Kieselgel mit Q_2 - (blau), Q_3 - (grün) und Q_4 -Einheiten (rot).

Abbildung 1a zeigt ein quantitatives Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des verwendeten Kieselgels mit drei Signalen: Das Q_2 -Signal ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$) stellt ca. 3% der Gesamtintensität dar, während 27% der Silicium-Atome noch eine freie OH-Funktion besitzen ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$; Q_3 -Signal). Die restlichen 70% aller Silicium-Atome im Kieselgel sind vollständig von Disiloxan-Brücken umgeben und tragen keine freien OH-Gruppen ($\text{Si}(\text{OSi})_4$; Q_4 -Signal). Damit stimmt das relative Verhältnis der unterschiedlichen Silicium-

Atome in unbehandeltem Kieselgel sehr gut mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen überein.⁵⁹⁰ Die Oberfläche dieses Kieselgels ist in Abbildung 1b schematisch dargestellt. Da frühere Untersuchungen gezeigt haben, dass die Anwesenheit von Chlorwasserstoff, auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen, keine Veränderung der Kieselgel-Oberfläche hinsichtlich des Vernetzungsgrades bewirkt,⁵⁹⁰ wird das in Abbildung 1a gezeigte Spektrum für die folgende Diskussion als allgemeines Referenzspektrum für Kieselgel ohne Immobilisierung von $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ -Einheiten betrachtet.

Das Festkörper-²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum des im Beisein von **24** gewonnenen Produkts ist in Abbildung 2a dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensitäten der Q₂- und Q₃-Signale abgenommen haben, während im Falle der Intensität des Q₄-Signals ein Anstieg zu verzeichnen ist. Durch Reaktion von **24** mit den freien Silanol-Gruppen der Q₂- und Q₃-Einheiten an der Kieselgel-Oberfläche in Gegenwart von Chlorwasserstoff wurden neue Q₄-Einheiten generiert, wodurch das neue Verhältnis der Intensitäten erklärt werden kann (Abbildung 2b). Überraschenderweise enthält das in Abbildung 2a gezeigte Spektrum zwei unterschiedliche tieffeldverschobene NMR-Signale für die Silicium-Atome der immobilisierten Reste: Das erste Signal bei $\delta = -2.5$ ppm ist im gleichen Verschiebungsbereich wie das Silicium-Signal von **24** ($\delta = -1.9$ ppm) positioniert und kann daher der $\text{Si}(\text{OSi})\text{C}_3$ -Einheit zugeordnet werden. Das zweite Signal bei $\delta = -34.5$ ppm ist deutlich weiter hochfeldverschoben; die Differenz beider Verschiebungen ($\Delta\delta = 32$ ppm) stellt dabei etwa ein Drittel der Verschiebungsdifferenz zwischen der $\text{Si}(\text{OSi})\text{C}_3$ -Einheit und der $\text{Si}(\text{OSi})_4$ - (Q₂)-Einheit ($\delta = -92.5$ ppm) dar. Es kann daher angenommen werden, dass das zweite tieffeldverschobene Si-Signal einer $\text{Si}(\text{OSi})_2\text{C}_2$ -Einheit zuzuordnen ist, welche durch Immobilisierung über zwei Si–O-Bindungen entstanden ist (Abbildung 2b). Diese Vermutung wird zum einen durch das ¹³C-VACP/MAS-NMR-Spektrum gestützt, welches neben dem Signal für die $\text{OSi}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ -Einheiten ($\delta = 2.7$ ppm) auch ein kleines zweites, aufgrund einer zweiten Si–O-Bindung weiter tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = 18.5$ ppm für die $\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_2$ -Gruppen aufweist. Zudem kann durch dieses Modell die im Zuge der Immobilisierung beobachtete Freisetzung leichtflüchtiger, nach Thiolen riechender Nebenprodukte erklärt werden, die durch Si–C-Bindungsspaltung im sauren Medium entstanden sein könnten (vgl. auch Abschnitt 3.1.9).

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

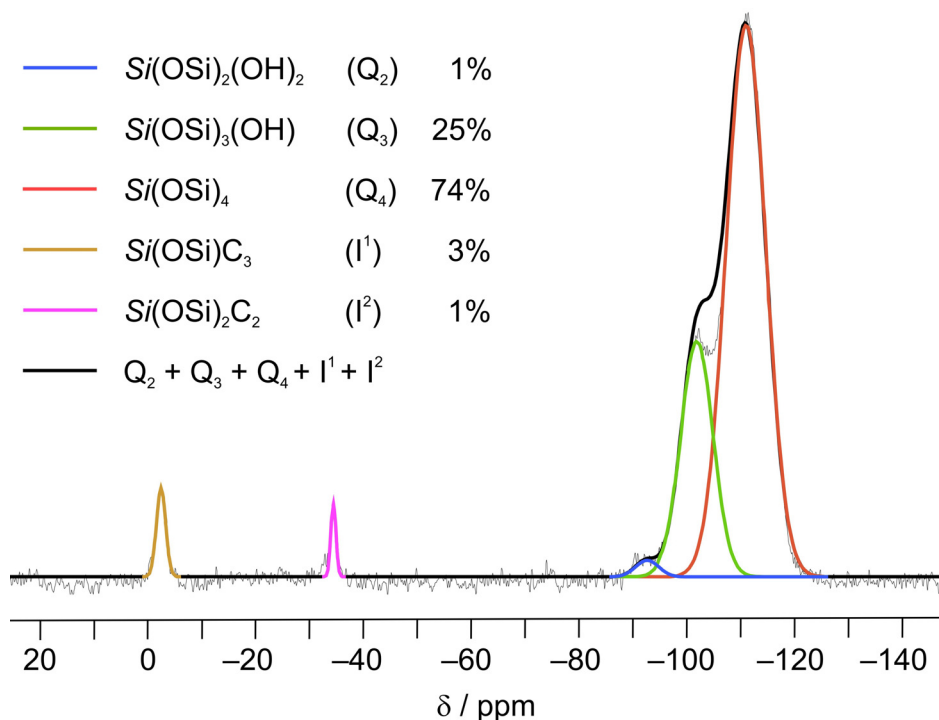


Abb. 2a. Quantitatives Festkörper- ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des in Gegenwart von **24** unter sauren Bedingungen dargestellten Produkts. Aus Gründen der unmittelbaren Vergleichbarkeit mit dem entsprechenden Spektrum von unmodifiziertem Kieselgel (Abbildung 1a) ist die Gesamtintensität der Q_2 -, Q_3 - und Q_4 -Signale auf 100% normiert.

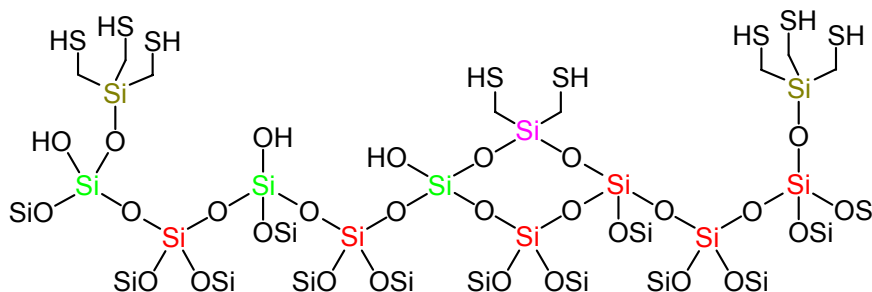


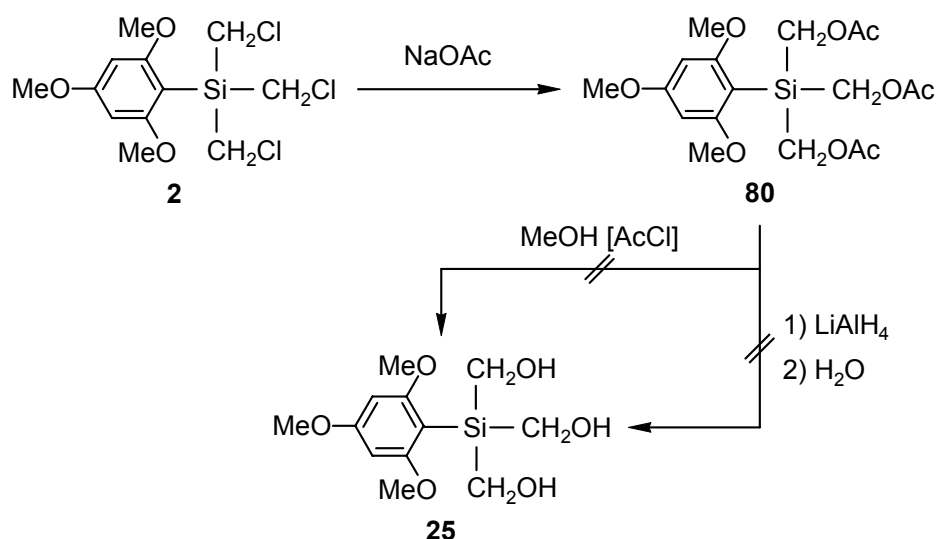
Abb. 2b. Schematische Darstellung der Oberfläche des mit Hilfe von **24** unter sauren Bedingungen modifizierten Kieselgels. Die Si-Atome der $\text{Si}(\text{OSi})\text{C}_3$ -Einheiten sind in Braun, die der $\text{Si}(\text{OSi})_2\text{C}_2$ -Einheiten in Magenta dargestellt; für die weitere Farbgebung siehe Abbildung 1b.

Zusammenfassend zeigen die NMR-Studien, dass die $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ -Einheit (generiert durch saure Spaltung von **24**) tatsächlich an der Kieselgel-Oberfläche immobilisiert werden konnte, wobei auch eine zusätzliche Immobilisierung über zwei Si–O-Bindungen angenommen werden kann (Abbildung 2b).

3.2.4 Versuche zur Synthese von Tris(hydroxymethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (25)

Tris(hydroxymethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**25**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert werden. Die Reaktion von **2** mit Natriumacetat in Dimethylformamid ergab Tris(acetoxymethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**80**) (Ausbeute 54%). Davon ausgehend wurden zwei Methoden zur Darstellung der Zielverbindung **25** versucht (Schema 18):

Methode A: Bei dem Versuch der Umesterung von **80** mit Methanol in Gegenwart von Acetylchlorid konnte nur 1,3,5-Trimethoxybenzol (1,3,5-TMOB) in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich, da die große Empfindlichkeit der Si-2,4,6-Trimethoxyphenyl-Einheit gegenüber Säuren bestens bekannt und als Methode zur Abspaltung dieser Schutzgruppe etabliert ist.^{3g,17} Bei Abwesenheit von Acetylchlorid konnte keine Reaktion beobachtet und Verbindung **80** quantitativ zurückgewonnen werden.

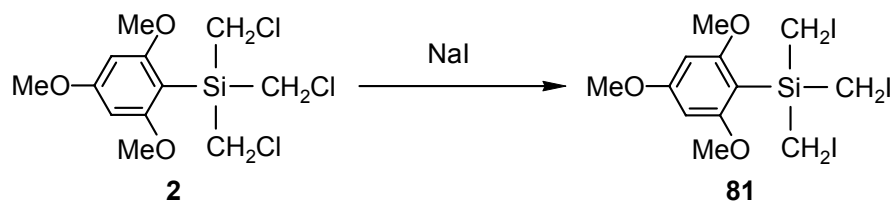


Schema 18

Methode B: Analog der Synthese des Mercaptomethyl-Derivats **24** (vgl. Abschnitt 3.2.3) sollte **80** mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether reduziert und durch anschließende basische wässrige Aufarbeitung in **25** überführt werden. Jedoch konnte auch bei dieser Synthesevariante nur 1,3,5-TMOB in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Dieses Ergebnis lässt die Vermutung zu, dass Verbindung **25** (sofern gebildet) nicht nur eine große Empfindlichkeit gegenüber Säuren, sondern auch gegenüber basischen Bedingungen aufweist. Verbindung **80** wurde als gelbliche Flüssigkeit erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) charakterisiert.

3.2.5 Synthese von Tris(iodmethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (81)

Im Zusammenhang mit den in den Abschnitten 3.2.3 und 3.2.4 beschriebenen Derivaten von Tris(chlormethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**2**) wurde zusätzlich Tris(iodmethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**81**) als weitere potentielle Ausgangsverbindung zur Synthese von **24** durch eine Finkelstein-Reaktion ausgehend von **2** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 19 dargestellt. Hierzu wurde **2** mit Natriumiodid in Aceton zu **81** umgesetzt.

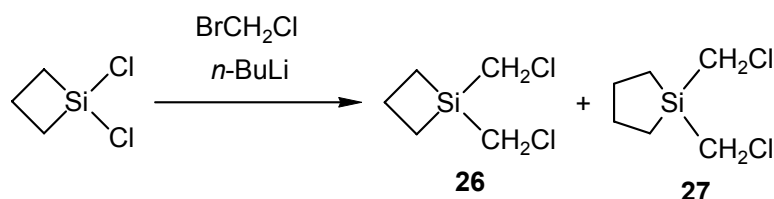
*Schema 19*

Verbindung **81** wurde als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert (Ausbeute 76%). Die Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

3.3 Difunktionelle Synthesebausteine – Derivate von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacycloalkanen

3.3.1 Synthese von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclobutan (26)

1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclobutan (**26**) wurde in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 20 dargestellt. Dabei wurde 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan⁶⁰ mit zwei Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei -73 °C ($\pm 3\text{ °C}$) umgesetzt. Man erhielt **26** nur in 34%iger Ausbeute, da als Hauptprodukt 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclopentan (**27**) entstanden war (Nachweis mittels GC-Kontrolle und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie) und beide Silacycloalkane aufgrund ihrer sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften aufwendig mittels fraktionierender Destillation über eine Drehbandkolonne getrennt werden mussten. Verbindung **27** wurde im Rahmen dieser Synthese nicht rein isoliert; dessen gezielte Darstellung wird in Abschnitt 3.3.2 beschrieben.

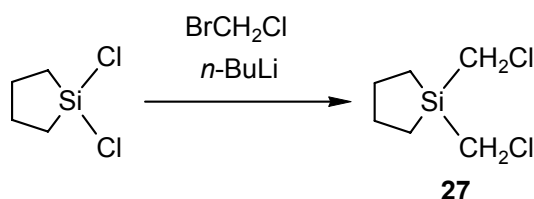


Schema 20

Verbindung **26** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.3.2 Synthese von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclopentan (27)

1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclopentan (**27**) wurde in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 21 dargestellt. Dabei wurde 1,1-Dichlor-1-silacyclopentan^{2k} mit zwei Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei -70 °C ($\pm 3\text{ °C}$) umgesetzt.

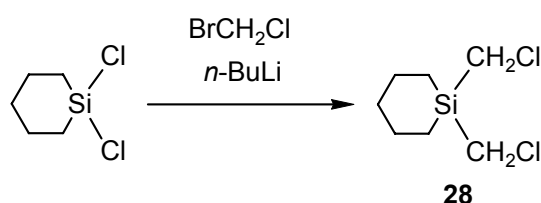


Schema 21

Verbindung **27** wurde als farblose Flüssigkeit isoliert (Ausbeute 61%). Im Unterschied zum Silacyclobutan-Derivat **26** wurde eine Bildung von Nebenprodukten nicht beobachtet. Verbindung **27** wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.3.3 Synthese von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclohexan (**28**)

1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclohexan (**28**) wurde in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 22 dargestellt. Dabei wurde 1,1-Dichlor-1-silacyclohexan^{2k} mit zwei Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$) umgesetzt.

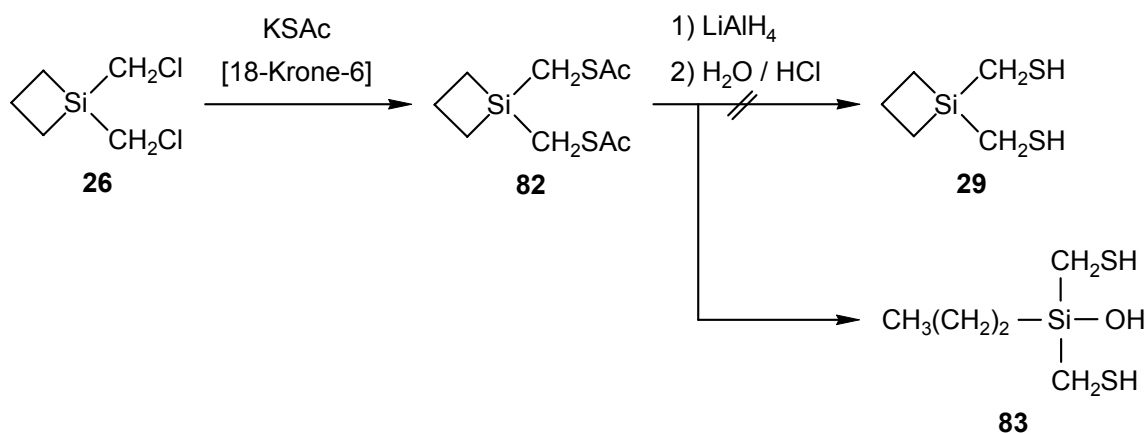


Schema 22

Verbindung **28** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (Ausbeute 37%) und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.3.4 Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclobutan (**29**)

1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclobutan (**29**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert werden (Schema 23). Die Reaktion von **26** mit Kaliumthioacetat in Toluol in Gegenwart von 18-Krone-6 ergab 1,1-Bis(acetylthiomethyl)-1-silacyclobutan (**82**) (Ausbeute 72%). Dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt **29**, sondern über eine Öffnung des Silacyclobutan-Rings in 72%iger Ausbeute zu Bis(mercaptomethyl)propylsilanol (**83**).



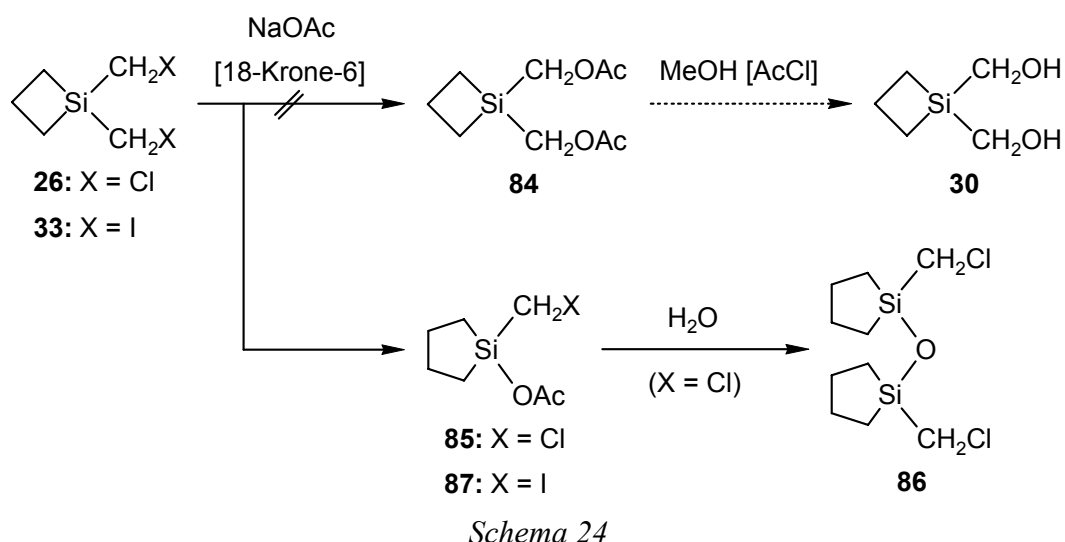
Schema 23

Die Verbindungen **82** und **83** wurden als gelbliche bzw. farblose Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) charakterisiert. Das Silanol **83** erwies sich als verhältnismäßig stabil gegenüber einer Kondensation und konnte über ca. 14 Tage ohne Bildung von Disiloxanen bei Raumtemperatur gelagert werden. Bei längerer Lagerung waren Anteile des entsprechenden Disiloxans nachweisbar (GC-Kontrolle).

3.3.5 Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclobutan (**30**)

1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclobutan (**30**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich synthetisiert werden (Schema 24). Die Umsetzung von **26** mit Natriumacetat in Toluol in Gegenwart von 18-Krone-6 führte nicht zu 1,1-Bis(acetoxymethyl)-1-silacyclobutan (**84**), sondern unter Ringerweiterung zu 1-Acetoxy-1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan (**85**), welches unter Ausschluss von Feuchtigkeit in 69%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Bei wässriger Aufarbeitung wurde über die Bildung eines Silanols als Zwischenstufe das Disiloxan 1,1'-Oxybis[1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan] (**86**) erhalten (Ausbeute 75%).

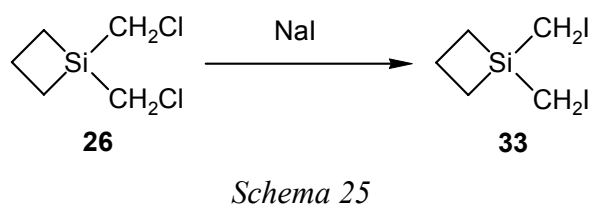
Ein analoges Ergebnis erhielt man bei der entsprechenden Synthese ausgehend von 1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclobutan (**33**) (vgl. Abschnitt 3.3.6), welche zur Bildung von 1-Acetoxy-1-(iodmethyl)-1-silacyclopentan (**87**) in 50%iger Ausbeute führte (Schema 24).



Die Verbindungen **85–87** wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten. Ihre Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR). Da die nicht zugängliche Zielverbindung **30** als Ausgangsmaterial für die Synthese der Silane **31** und **32** (vgl. Abschnitt 2.1.3) verwendet werden sollte, konnten auch diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht dargestellt werden und sollen im Folgenden nicht weiter diskutiert werden.

3.3.6 Synthese von 1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclobutan (**33**)

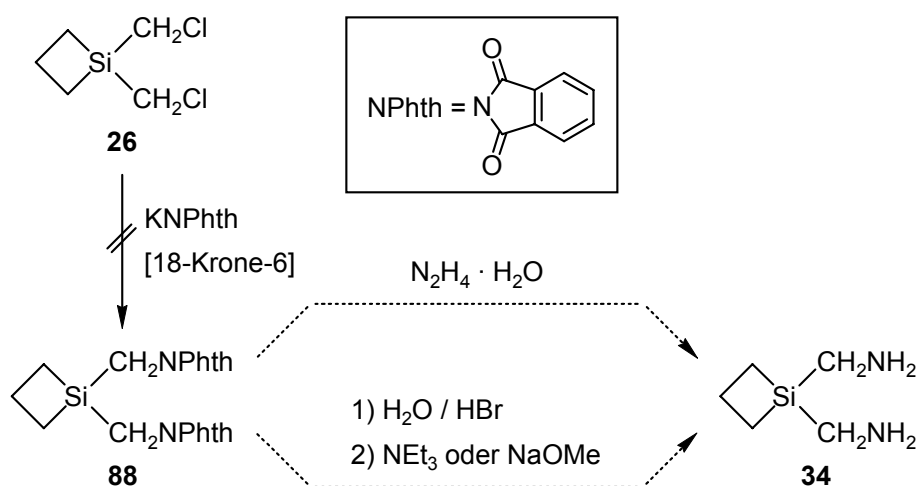
1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclobutan (**33**) wurde durch eine Finkelstein-Reaktion ausgehend von **26** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 25 erhalten. Hierzu wurde **26** mit Natriumiodid in Aceton in 93%iger Ausbeute zu **33** umgesetzt.



Verbindung **33** konnte als gelbe Flüssigkeit isoliert werden. Die Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sichergestellt.

3.3.7 Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclobutan (**34**)

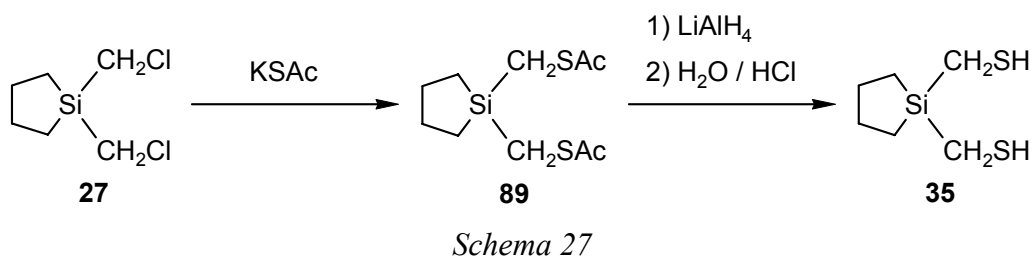
1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclobutan (**34**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich synthetisiert werden. Die Umsetzung von **26** mit Kaliumphthalimid sollte zu 1,1-Bis(phthalimidomethyl)-1-silacyclobutan (**88**) führen, welches anschließend durch saure Hydrolyse mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (vgl. Abschnitt 3.1.7) oder durch Reaktion mit Hydrazinhydrat zu **34** reagieren sollte (Schema 26). Allerdings war es nicht möglich, Verbindung **88** zu erhalten. Zwar konnte durch GC-Reaktionskontrolle die Abnahme der Konzentration von **26** verfolgt werden, man erhielt jedoch nur ein undefiniert zusammengesetztes Gemisch vieler Substanzen, von denen keine isoliert und charakterisiert werden konnte. Aufgrund der nachgewiesenen Empfindlichkeit von Silacyclobutan-Derivaten gegenüber harten Nucleophilen (vgl. Abschnitte 3.3.1, 3.3.4 und 3.3.5) und der großen Instabilität von (Aminomethyl)silanen (vgl. Abschnitte 3.1.7 und 3.1.9) wurde auf weitere Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclobutan (**34**) verzichtet.



Schema 26

3.3.8 Synthese von 1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclopentan (**35**)

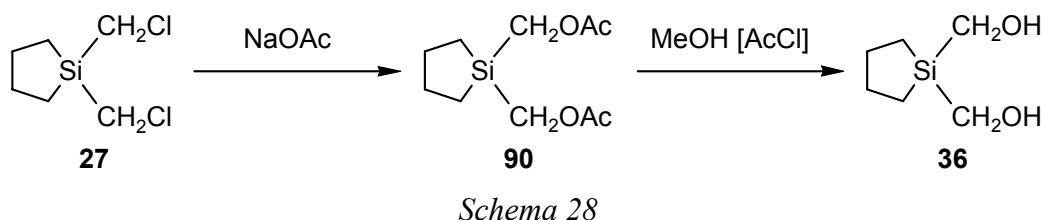
1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclopentan (**35**) wurde ausgehend von **27** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 27 in einer Gesamtausbeute von 52% dargestellt. Durch Umsetzung von **27** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man 1,1-Bis(acetylthiomethyl)-1-silacyclopentan (**89**) (Ausbeute 77%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **35** erhalten wurde (Ausbeute 67%).



Die Verbindungen **35** und **89** wurden als farblose bzw. gelbe Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) charakterisiert.

3.3.9 Synthese von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan (**36**)

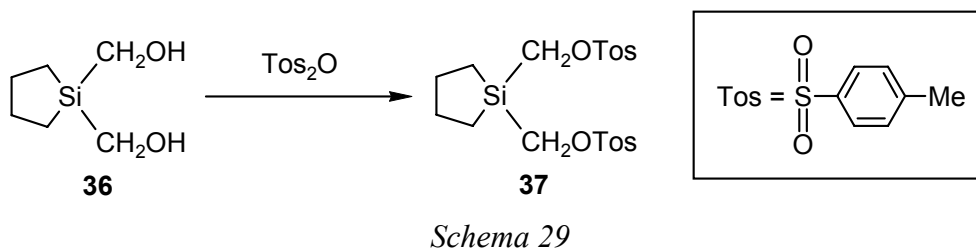
1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan (**36**) wurde ausgehend von **27** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 28 in einer Gesamtausbeute von 46% dargestellt. Die Reaktion von **27** mit Natriumacetat in Dimethylformamid ergab 1,1-Bis(acetoxymethyl)-1-silacyclopentan (**90**) (Ausbeute 76%), welches durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Acetylchlorid zu **36** umgesetzt wurde (Ausbeute 60%).



Verbindung **36** konnte in Form farbloser Kristalle isoliert werden, wogegen die Zwischenstufe **90** als farblose Flüssigkeit erhalten wurde. Die Identität beider Silane wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindung **36**) sichergestellt.

3.3.10 Synthese von 1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclopentan (37)

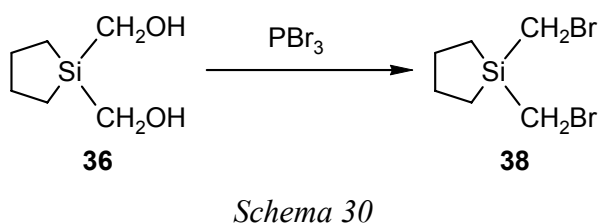
1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclopentan (**37**) wurde ausgehend von **36** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 29 dargestellt. Hierzu wurde **36** mit *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid in Dichlormethan in 75%iger Ausbeute zu **37** umgesetzt.



Verbindung **37** wurde als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse.

3.3.11 Synthese von 1,1-Bis(bromomethyl)-1-silacyclopentan (38)

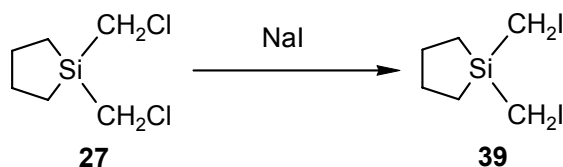
1,1-Bis(bromomethyl)-1-silacyclopentan (**38**) wurde ausgehend von **36** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 30 dargestellt. Dazu wurde **36** mit Phosphortribromid in Toluol umgesetzt.



Verbindung **38** wurde als farblose Flüssigkeit isoliert (Ausbeute 73%) und mittels NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) charakterisiert.

3.3.12 Synthese von 1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclopentan (39)

1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclopentan (**39**) wurde durch eine Finkelstein-Reaktion ausgehend von **27** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 31 erhalten. Hierzu wurde **27** mit Natriumiodid in Aceton in 83%iger Ausbeute zu **39** umgesetzt.

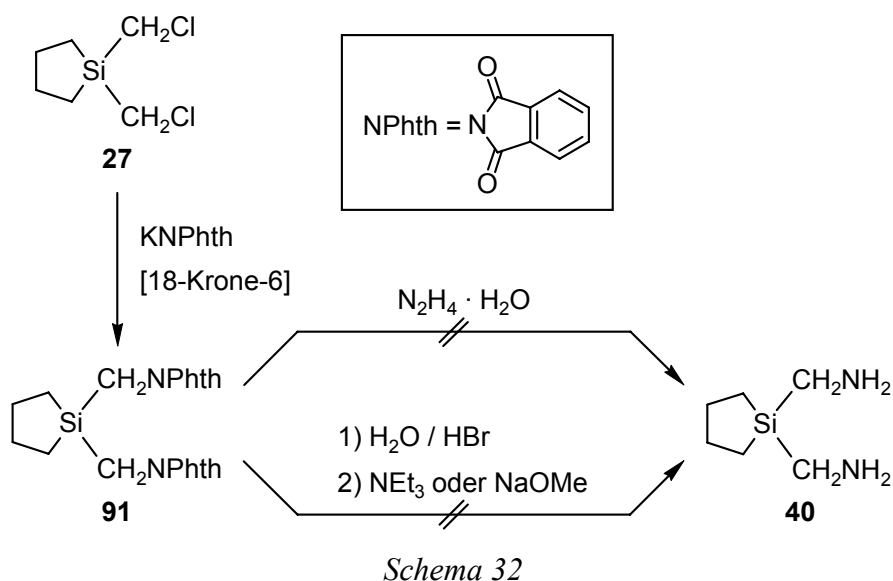


Schema 31

Verbindung **39** konnte als gelbliche Flüssigkeit isoliert werden. Die Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR) sichergestellt.

3.3.13 Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclopentan (40)

1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclopentan (**40**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich synthetisiert werden. Auf die bekannte Synthese von **40** durch Umsetzung von **27** mit Natriumazid zu (CH₂)₄Si(CH₂N₃)₂ und anschließende Reduktion mit Wasserstoff oder Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Amin wurde aufgrund der bekannten Empfindlichkeit und Explosivität von (Azidomethyl)silanen verzichtet.^{8,11b} Daher wurde eine neue, alternative Synthese versucht: Durch Umsetzung von **27** mit Kaliumphthalimid in Dimethylformamid in Gegenwart von 18-Krone-6 erhielt man 1,1-Bis(phthalimidomethyl)-1-silacyclopentan (**91**) (Ausbeute 77%). Versuche zur Überführung von **91** durch Hydrolyse mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (vgl. Abschnitt 3.1.7) in das Dihydrobromid **40**·2HBr führten jedoch nur zu einem stark verunreinigten Produkt in nur fünfprozentiger Ausbeute. Alle Versuche, aus der Mutterlauge noch weiteres Produkt zu erhalten, führten zu keinem Erfolg. Es ist daher davon auszugehen, dass **40** (analog ähnlichen difunktionellen (Aminomethyl)silanen)⁵² auch unter stark sauren Bedingungen einer Si-C-Bindungsspaltung unterliegt. Die Umsetzung von **91** mit Hydrazinhydrat in ethanolischer Lösung führte ebenfalls zu einer Spaltung der Si-C-Bindungen, deren verschiedene Spaltprodukte nicht isoliert und charakterisiert werden konnten. Aufgrund dieser großen Instabilität von (Aminomethyl)silanen (vgl. Abschnitte 3.1.7 und 3.1.9) wurde auf weitere Versuche zur Synthese von 1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclopentan (**40**) verzichtet.

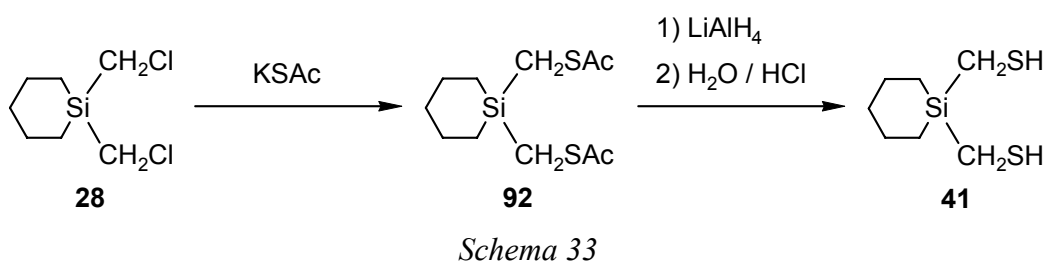


Die Zwischenstufe **91** wurde als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse.

Da 1,1-Bis(aminomethyl)-1-silacyclohexan (**46**) (vgl. Abschnitt 2.1.3) auf gleichem Wege wie Verbindung **40** synthetisiert werden sollte, wurde aufgrund der bisherigen Misserfolge bei der Synthese multifunktioneller (Aminomethyl)silane auf analoge Versuche zur Synthese von **46** verzichtet. Diese Verbindung soll daher im Folgenden nicht weiter diskutiert werden.

3.3.14 Synthese von 1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclohexan (**41**)

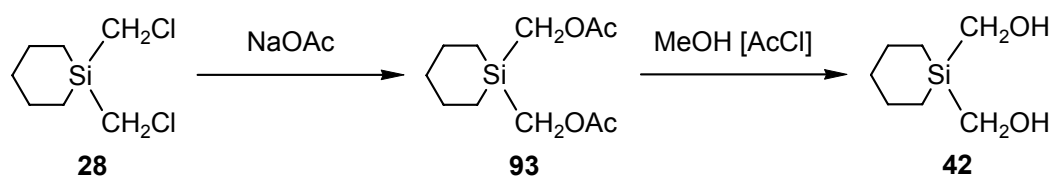
1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclohexan (**41**) wurde ausgehend von **28** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 33 in einer Gesamtausbeute von 63% dargestellt. Durch Umsetzung von **28** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man 1,1-Bis(acetylthiomethyl)-1-silacyclohexan (**92**) (Ausbeute 91%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **41** erhalten werden konnte (Ausbeute 69%).



Die Verbindungen **41** und **92** wurden als farblose bzw. gelbe Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.3.15 Synthese von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclohexan (**42**)

1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclohexan (**42**) wurde ausgehend von **28** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 34 in einer Gesamtausbeute von 61% dargestellt. Die Reaktion von **28** mit Natriumacetat in Dimethylformamid ergab 1,1-Bis(acetoxymethyl)-1-silacyclohexan (**93**) (Ausbeute 87%), welches durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Acetylchlorid zu **42** umgesetzt wurde (Ausbeute 70%).

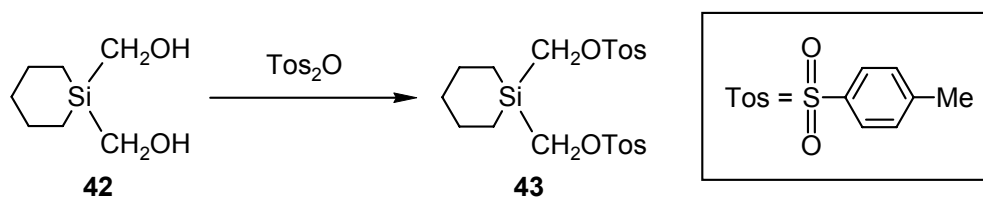


Schema 34

Verbindung **42** konnte in Form farbloser Kristalle isoliert werden, wogegen die Zwischenstufe **93** als gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde. Die Identität beider Silane wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindung **42**) sichergestellt.

3.3.16 Synthese von 1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclohexan (**43**)

1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclohexan (**43**) wurde ausgehend von **42** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 35 dargestellt. Hierzu wurde **42** mit *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid in Dichlormethan in 69%iger Ausbeute zu **43** umgesetzt.

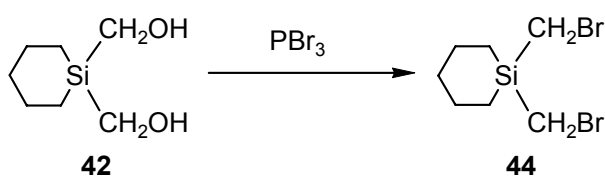


Schema 35

Verbindung **43** wurde als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Die Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR).

3.3.17 Synthese von 1,1-Bis(brommethyl)-1-silacyclohexan (**44**)

1,1-Bis(brommethyl)-1-silacyclohexan (**44**) wurde ausgehend von **42** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 36 dargestellt. Dazu wurde **42** mit Phosphortribromid in Toluol umgesetzt.

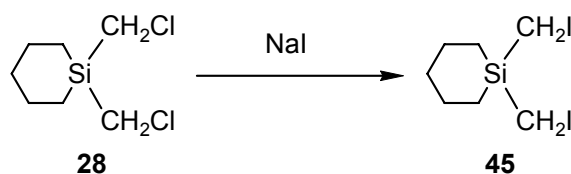


Schema 36

Verbindung **44** wurde als farblose Flüssigkeit isoliert (Ausbeute 76%) und mittels NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.3.18 Synthese von 1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclohexan (**45**)

1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclohexan (**45**) wurde durch eine Finkelstein-Reaktion ausgehend von **28** in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 37 erhalten. Hierzu wurde **28** mit Natriumiodid in Aceton in 91%iger Ausbeute zu **45** umgesetzt.

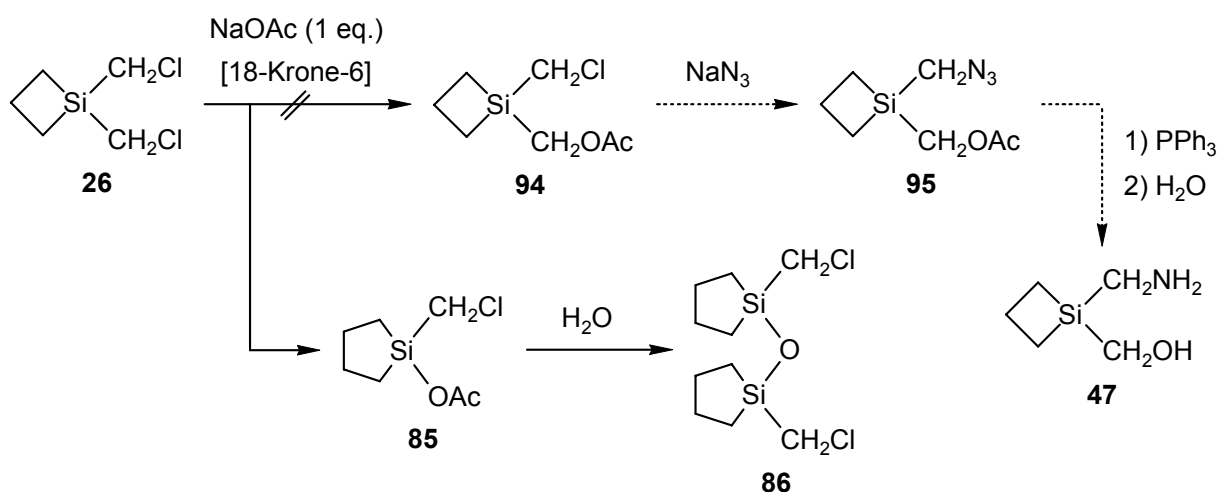


Schema 37

Verbindung **45** konnte als gelbliche Flüssigkeit isoliert werden. Die Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt.

3.3.19 Versuche zur Synthese von 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclobutan (47)

Wie in den Abschnitten 3.3.5 und 3.3.7 bereits beschrieben, ist die Umsetzung von 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclobutan (**26**) mit harten Nucleophilen äußerst problematisch, da anstelle einer Substitution des Chlor-Atoms bevorzugt ein Angriff am Silicium-Atom unter Ringerweiterung erfolgt. Aus diesem Grund konnte 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclobutan (**47**) im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert werden (Schema 38). Die Reaktion von **26** mit einem Mol-Äquivalent Natriumacetat in Toluol in Gegenwart von 18-Krone-6 führte nicht zu 1-(Acetoxymethyl)-1-(chlormethyl)-1-silacyclobutan (**94**), sondern unter Ringerweiterung zu 1-Acetoxy-1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan (**85**), welches unter Ausschluss von Feuchtigkeit in 69%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Bei wässriger Aufarbeitung wurde über die Bildung eines Silanols als Zwischenstufe das Disiloxan 1,1'-Oxybis[1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan] (**86**) erhalten (Ausbeute 75%).



Schema 38

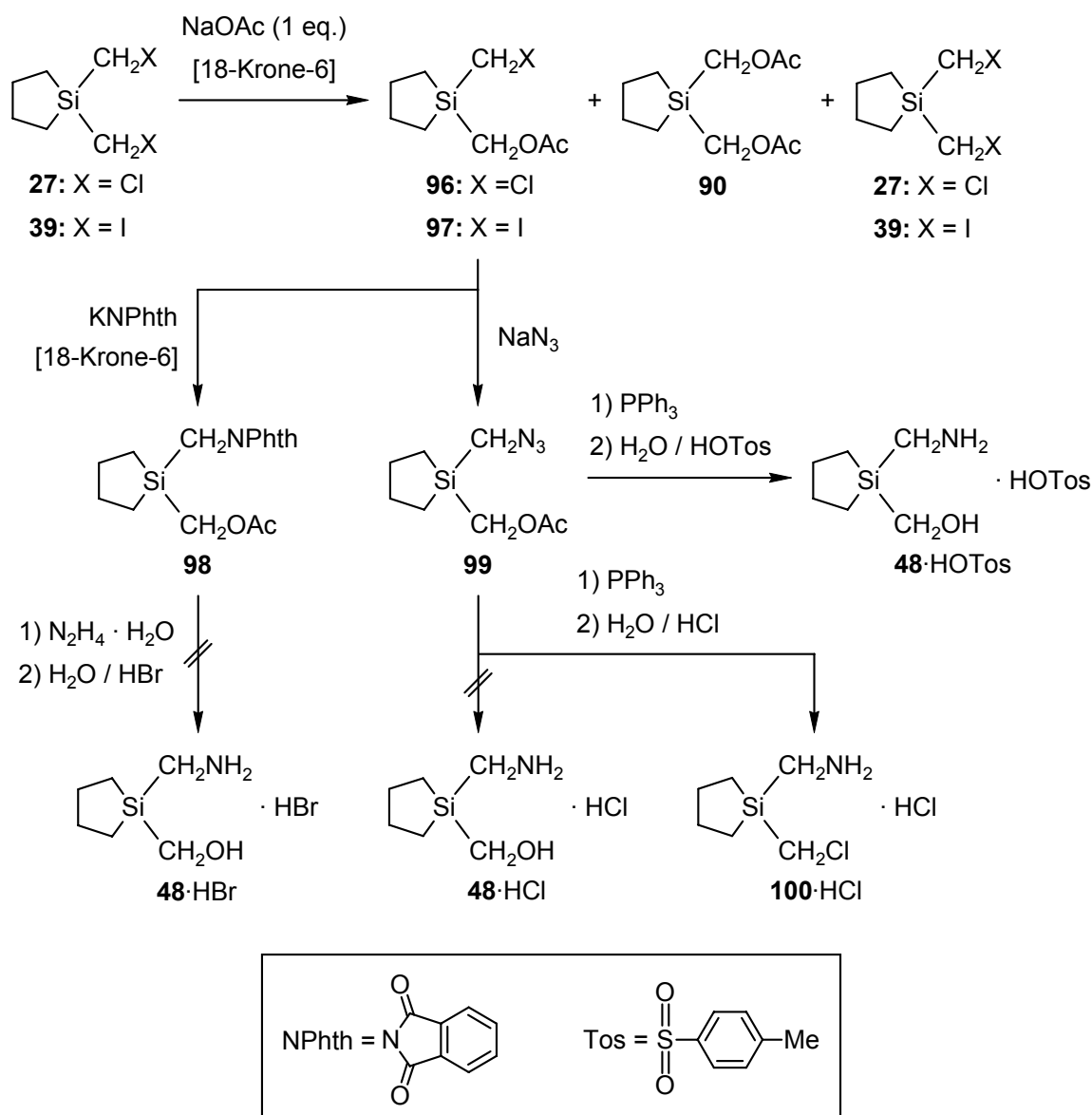
Die Verbindungen **85** und **86** wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten. Ihre Charakterisierung erfolgte mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR).

3.3.20 Synthese von 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan-hydro- tosylat (**48**·HOTos)

Wie in den Abschnitten 3.1.7 und 3.1.9 bereits ausgeführt, ist die Empfindlichkeit von Si-CH₂NH₂-Bindungen ein intrinsisches Hindernis bei der Ein- und Überführung von weiteren funktionellen Gruppen in (Aminomethyl)silanen, welche extrem leicht einer Si-C-Bindungsspaltung unter Freisetzung von Methylamin unterliegen. Aus diesem Grund konnte auch 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan (**48**) im Rahmen dieser Arbeit nicht in freier Form synthetisiert werden, wurde jedoch als entsprechendes Hydrotosylat erhalten. 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan-hydrotosylat (**48**·HOTos) wurde ausgehend von **27** in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 39 in einer Gesamtausbeute von 15% dargestellt. Durch Umsetzung von **27** mit einem Mol-Äquivalent Natriumacetat in Dimethylformamid in Gegenwart von 18-Krone-6 bei 20 °C wurde ein Gemisch aus den drei Silanen **27** (21%), **96** (58%) und **90** (21%) in einem definierten und reproduzierbaren Verhältnis erhalten (GC-Kontrolle). Aus diesem Gemisch konnte 1-(Acetoxymethyl)-1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan (**96**) mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel in 45%iger Ausbeute isoliert werden. Analog führte die Umsetzung der Iod-Verbindung **39** mit einem Mol-Äquivalent Natriumacetat zu 1-(Acetoxymethyl)-1-(iodmethyl)-1-silacyclopentan (**97**); jedoch war das Verhältnis der entstehenden Silane deutlich zu Ungunsten des monosubstituierten Produktes **97** verschoben (**39**: 29%; **97**: 42%; **90**: 29%), so dass **97** mit nur 36%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Um die Zielverbindung **48** zu erhalten, wurden zwei unterschiedliche Syntheserouten ausgehend von **96** bzw. **97** untersucht (Schema 39):

Methode A: Durch Umsetzung von **96** mit Kaliumphthalimid in Dimethylformamid in Gegenwart von 18-Krone-6 wurde 1-(Acetoxymethyl)-1-(phthalimidomethyl)-1-silacyclopentan (**98**) in 79%iger Ausbeute dargestellt. Durch anschließende Umsetzung mit Hydrazinhydrat in ethanolischer Lösung und/oder Hydrolyse mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure sollte **48**·HBr erhalten werden. In beiden Fällen führte jedoch die versuchte Umwandlung der SiCH₂NPhth-Gruppe in die SiCH₂NH₂-Einheit und die gleichzeitige saure Hydrolyse der Ester-Funktion in einer Eintopf-Synthese zu einer Spaltung der Si-C-Bindungen, wodurch kein definiertes Produkt mehr isoliert werden konnte. Wie die in den Abschnitten 3.1.9 und 3.3.13 beschriebenen Syntheseveruche zur Darstellung von (Aminomethyl)silanen führte somit auch hier der Weg über (Phthalimidomethyl)silane nicht zum Ziel.

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen



Schema 39

Methode B: Die Reaktion von **96** oder **97** mit Natriumazid in Aceton ergab in 81%iger Ausbeute 1-(Acetoxymethyl)-1-(azidomethyl)-1-silacyclopentan (**99**), dessen weitere Transformation über eine Staudinger-Reaktion und anschließende Aufarbeitung mit 6 M Salzsäure zu **48·HCl** führen sollte.^{19b} Bei dieser Synthesvariante gelang es bei gleichzeitiger Hydrolyse der Ester-Funktion die SiCH₂NH₂-Einheit als Hydrochlorid zu stabilisieren. Die stark sauren Bedingungen führten jedoch in einer Konkurrenzreaktion auch zu einer Überführung der Hydroxymethyl-Einheit in eine Chlormethyl-Gruppe, wodurch 1-(Aminomethyl)-1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan-hydrochlorid (**100·HCl**) in 40%iger Ausbeute isoliert wurde.

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

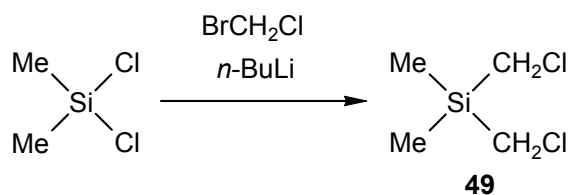
Bei Wiederholungen dieser Synthese und Hydrolyse der funktionellen Gruppen mit 2 M Salzsäure wurden Gemische aus wenig **48**·HCl und viel **100**·HCl erhalten, die sich aufgrund ihrer ähnlichen physikalischen Eigenschaften nicht durch Kristallisation trennen ließen. Um eine Substitution der Hydroxy-Gruppe durch nucleophile Chlorid-Anionen zu verhindern, wurde daher für die wässrige Aufarbeitung nach der Staudinger-Reaktion anstelle von Salzsäure eine 1 M Lösung der nicht-nucleophilen *p*-Toluolsulfonsäure zum Einsatz gebracht, wodurch **48**·HOTos in 42%iger Ausbeute erhalten werden konnte.

Die Verbindungen **48**·HOTos, **98** und **100**·HCl wurden als farblose kristalline Feststoffe isoliert, wogegen **96**, **97** und **99** als farblose Flüssigkeiten erhalten wurden. Die Identität all dieser Silane wurde mittels Elementaranalyse (**48**·HOTos: C, H, N, S; **96**, **97**: C, H; **98**–**100**·HCl: C, H, N) und NMR-Spektroskopie (**48**·HOTos, **99**, **100**·HCl: ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -NMR; **96**–**98**: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR;) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindungen **48**·HOTos und **100**·HCl) sichergestellt.

3.4 Difunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Bis(chlormethyl)dimethylsilan

3.4.1 Synthese von Bis(chlormethyl)dimethylsilan (49)

Bis(chlormethyl)dimethylsilan (**49**) wurde in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 40 dargestellt. Dabei wurde Dichlordimethylsilan mit zwei Mol-Äquivalenten Bromchlormethan/*n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei -70 °C ($\pm 3\text{ °C}$) umgesetzt.

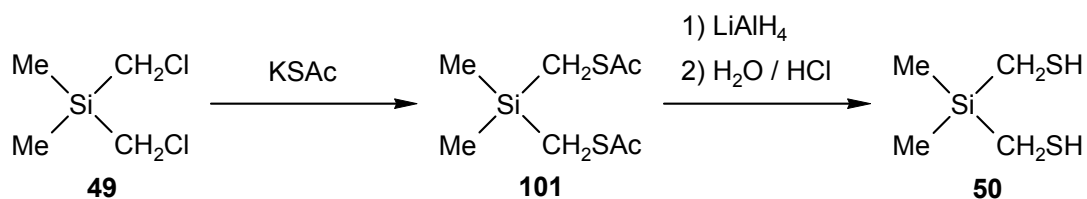


Schema 40

Verbindung **49** konnte als farblose Flüssigkeit isoliert werden (Ausbeute 77%). Die Ausbeute ist damit sehr gut mit der in der Literatur beschriebenen vergleichbar.^{3a,b} Verbindung **49** wurde mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.4.2 Synthese von Bis(mercaptomethyl)dimethylsilan (50)

Bis(mercaptomethyl)dimethylsilan (**50**) wurde ausgehend von **49** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 41 in einer Gesamtausbeute von 70% dargestellt. Durch Umsetzung von **49** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man Bis(acetylthiomethyl)dimethylsilan (**101**) (Ausbeute 86%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **50** erhalten wurde (Ausbeute 81%).

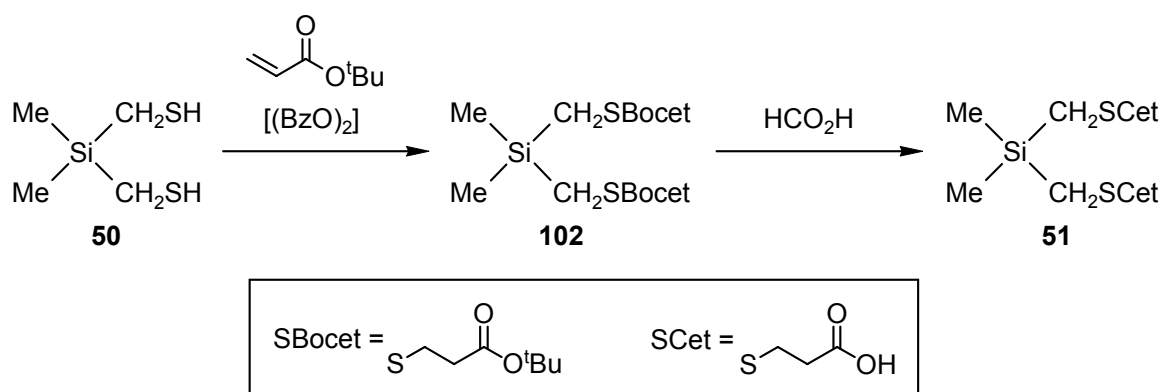


Schema 41

Die Verbindungen **50** und **101** wurden als farblose bzw. gelbe Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.4.3 Synthese von Bis((2-carboxyethylthio)methyl)dimethylsilan (**51**)

Bis((2-carboxyethylthio)methyl)dimethylsilan (**51**) wurde ausgehend von **50** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 42 in einer Gesamtausbeute von 45% dargestellt. Hierzu wurde **50** mit *tert*-Butylacrylat in Gegenwart von Dibenzoylperoxid zu Bis((2-*tert*-butoxycarbonyl)ethylthio)methyl)dimethylsilan (**102**) umgesetzt, welches nach Reinigung mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel in 55%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Nach anschließender Umesterung von **102** mit Ameisensäure wurde **51** in 82%iger Ausbeute erhalten.



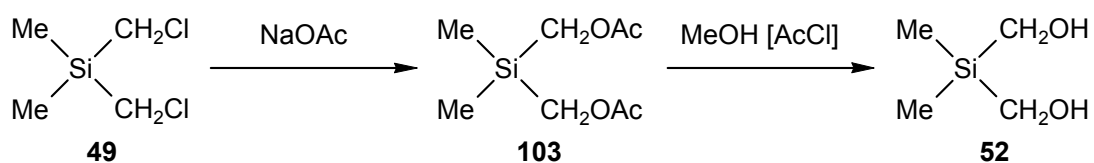
Schema 42

Die Verbindungen **51** und **102** konnten in Form farbloser Flüssigkeiten erhalten werden. Die Identität beider Silane wurde mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt.

3.4.4 Synthese von Bis(hydroxymethyl)dimethylsilan (**52**)

Bis(hydroxymethyl)dimethylsilan (**52**) wurde ausgehend von **49** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 43 in einer Gesamtausbeute von 58% dargestellt. Die Reaktion von **49** mit Natriumacetat in Dimethylformamid ergab Bis(acetoxymethyl)dimethylsilan (**103**) (Ausbeute 79%), welches durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Acetylchlorid zu **52** umgesetzt wurde (Ausbeute 73%).

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen



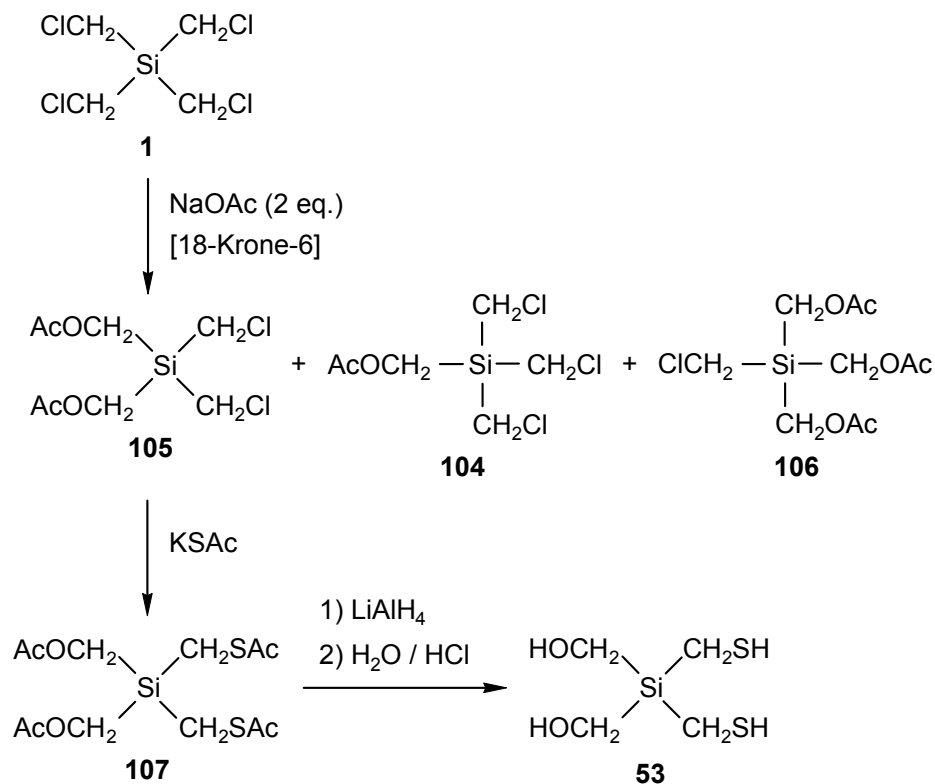
Schema 43

Die Verbindungen **52** und **103** wurden als farblose bzw. gelbliche Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.5 Tetrafunktionelle Synthesebausteine – Derivate von Tetrakis(chlormethyl)silan

3.5.1 Synthese von Bis(hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)silan (**53**)

Bis(hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)silan (**53**) wurde ausgehend von Tetrakis(chlormethyl)silan (**1**) in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 44 in einer Gesamtausbeute von 23% dargestellt. Im ersten Schritt wurde **1** mit zwei Mol-Äquivalenten Natriumacetat in Dimethylformamid in Gegenwart von 18-Krone-6 bei 20 °C umgesetzt, wobei ein Gemisch aus den drei Silanen $\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_3(\text{CH}_2\text{OAc})$ (**104**) (20%), $\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{CH}_2\text{OAc})_2$ (**105**) (55%) und $\text{Si}(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{CH}_2\text{OAc})_3$ (**106**) (25%) in einem definierten und reproduzierbaren Verhältnis erhalten wurde (GC-Kontrolle). Mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel konnte **105** in 44%iger Ausbeute isoliert werden; außerdem wurde eine zusätzliche Trennung der Silane **104** (18% Ausbeute) und **106** (19% Ausbeute) erreicht. Durch anschließende Umsetzung von **105** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man Bis(acetoxymethyl)bis(acetylthiomethyl)silan (**107**) (Ausbeute 90%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **53** erhalten wurde (Ausbeute 58%).

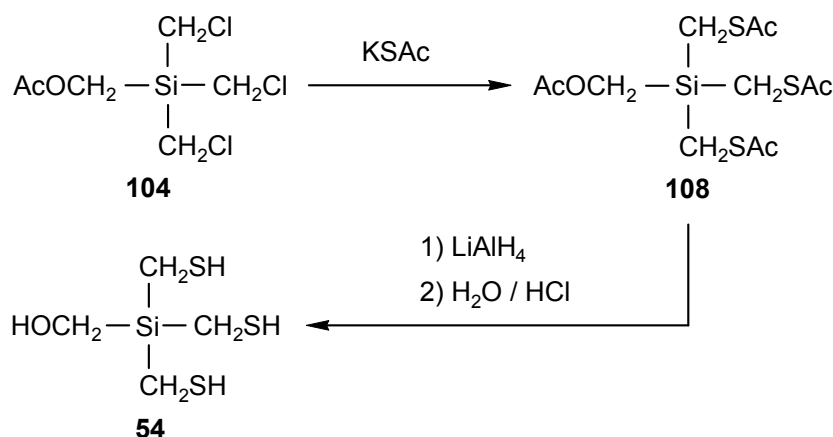


Schema 44

Die Verbindungen **53** und **104–107** wurden als farblose oder gelbe Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (**53**, **107**: C, H, S; **105**, **106**: C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.5.2 Synthese von (Hydroxymethyl)tris(mercaptomethyl)silan (**54**)

(Hydroxymethyl)tris(mercaptomethyl)silan (**54**) wurde ausgehend von **104** (vgl. Abschnitt 3.5.1) in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 45 in einer Gesamtausbeute von 72% dargestellt. Durch Umsetzung von **104** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran erhielt man (Acetoxymethyl)tris(acetylthiomethyl)silan (**108**) (Ausbeute 91%), aus welchem nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure das Silan **54** erhalten wurde (Ausbeute 79%).



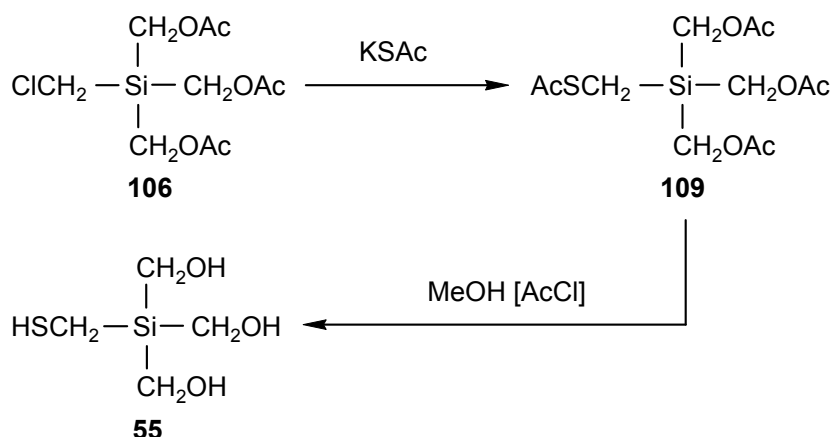
Schema 45

Die Verbindungen **54** und **108** wurden als farblose bzw. gelbliche Flüssigkeiten isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

3.5.3 Synthese von Tris(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)silan (**55**)

Tris(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)silan (**55**) wurde ausgehend von **106** (vgl. Abschnitt 3.5.1) in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 46 in einer Gesamtausbeute von 71% dargestellt. Die Reaktion von **106** mit Kaliumthioacetat in Tetrahydrofuran ergab Tris(acetoxymethyl)(acetylthiomethyl)silan (**109**) (Ausbeute 93%), welches durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart von Acetylchlorid zu **55** umgesetzt wurde (Ausbeute 76%).

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

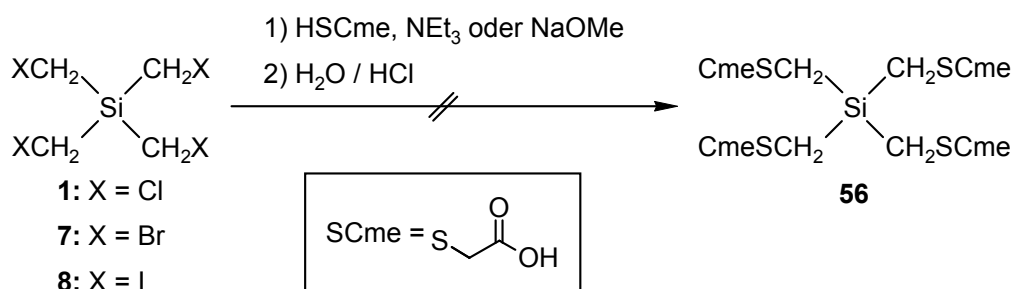


Schema 46

Verbindung **55** konnte in Form farbloser Kristalle isoliert werden, wogegen die Zwischenstufe **109** als gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde. Die Identität beider Silane wurde mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindung **55**) sichergestellt.

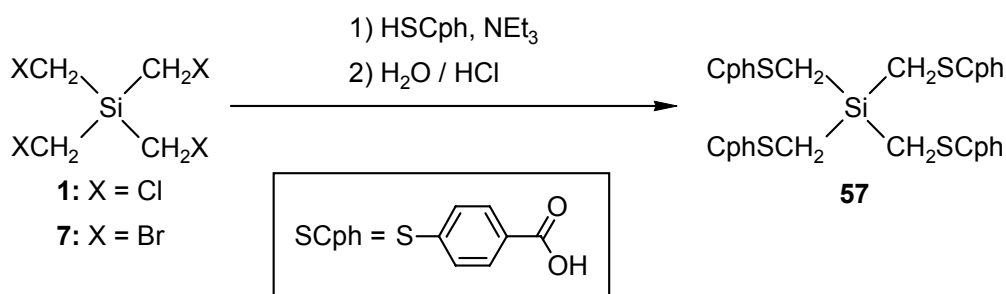
3.5.4 Versuche zur Synthese von Tetrakis((carboxymethylthio)methyl)silan (**56**)

Tetrakis((carboxymethylthio)methyl)silan (**56**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert werden. Die Umsetzung der Tetrakis(halogenmethyl)silane **1**, **7** oder **8** mit vier Mol-Äquivalenten Thioglycolsäure in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin und die anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure sollten auf direktem Wege zu **56** führen (Schema 47). Zwar konnte durch GC-Reaktionskontrolle die Abnahme der Konzentration der jeweiligen Ausgangssilane verfolgt werden, es ließ sich jedoch kein definiertes siliciumhaltiges Produkt isolieren und charakterisieren. Stattdessen wurde die Freisetzung großer Mengen flüchtiger, nach Thiolen riechender Zersetzungsprodukte beobachtet. Der Einsatz anderer Basen wie Natriummethanolat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Cäsiumcarbonat statt Triethylamin sowie die Verwendung anderer Lösungsmittel wie Methanol, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran oder Acetonitril führte ebenfalls zu keinem Erfolg.



3.5.5. Synthese von Tetrakis((4-carboxyphenylthio)methyl)silan (**57**)

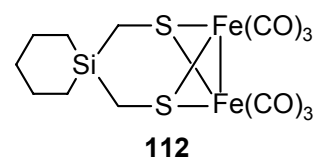
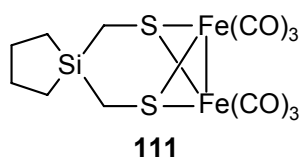
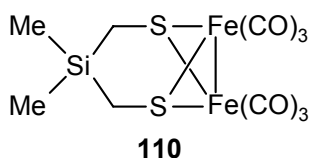
Tetrakis((4-carboxyphenylthio)methyl)silan (**57**) wurde in einer einstufigen Synthese gemäß Schema 48 dargestellt. Dabei wurden die Tetrakis(halogenmethyl)silane **1** oder **7** im ersten Schritt mit vier Mol-Äquivalenten 4-Mercaptobenzoesäure in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin, gefolgt von einer Aufarbeitung mit Salzsäure, zu **57** umgesetzt. Hier zeigte sich, dass die Verwendung der Brom-Verbindung **7** zu besseren Ausbeuten und einer höheren Reinheit des Produkts **57** führte, wogegen bei Einsatz des Chlor-Derivats **1** auch Verunreinigungen von niedersubstituierten Nebenprodukten gebildet wurden, die nicht vollständig abgetrennt werden konnten.



Verbindung **57** wurde in Form eines nahezu unlöslichen, farblosen Feststoffs isoliert (Ausbeute 97%). Dessen Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H, S) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR) sichergestellt.

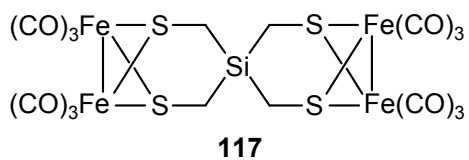
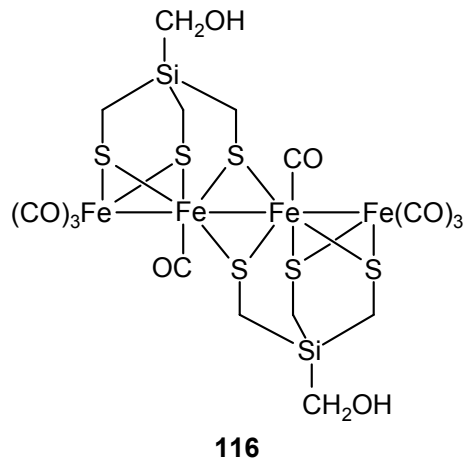
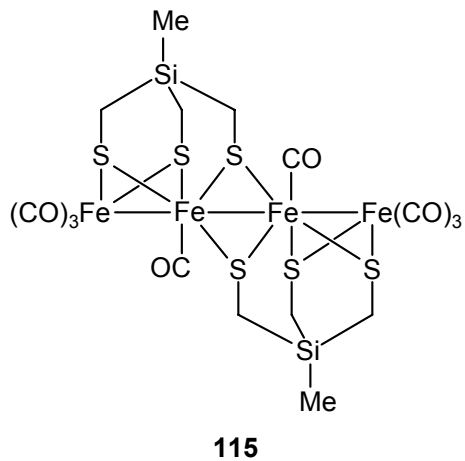
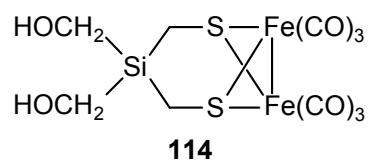
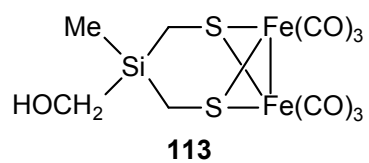
3.6 Ausblick: Anwendung multifunktionaler (Mercaptomethyl)silane als verbrückende Chelatliganden

In Abschnitt 3.1.10 konnte durch die Synthese des Titan-Komplexes **72** mit dreifach-deprotoniertem Tris(hydroxymethyl)methylsilan (**15**) als tripodalem μ_3 -verbrückendem Liganden das Potential multifunktionaler Hydroxy-Derivate von (Chlormethyl)silanen zur Koordination von Übergangsmetallen demonstriert werden. In ähnlicher Weise haben höherfunktionalisierte Thiole Anwendung als verbrückende Chelatliganden zur Synthese von Thiolato-Komplexen von Eisencarbonyl-Verbindungen gefunden. Diese sind von großem Interesse, da sie als Modellverbindungen für die [Fe-only]-Hydrogenase zur katalytischen Freisetzung von elementarem Wasserstoff dienen können.²³ In diesem Zusammenhang wurden die in dieser Arbeit synthetisierten difunktionellen (Mercaptomethyl)silane **20**, **35**, **41**, **50** und **53**, ihre trifunktionellen Derivate **14** und **54** sowie das bekannte Tetrakis(mercaptomethyl)silan (**4**)⁴ in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Weigand, Universität Jena, mit Dodecacarbonyltrieisen, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, zu entsprechenden Komplexen umgesetzt, in welchen die genannten (Mercaptomethyl)silane analog ihren Kohlenstoff-Analoga als verbrückende Chelatliganden wirken.* Auf diese Weise wurden die Eisencarbonyl-Komplexe **110–117** erhalten, welche neue, erstmals siliciumhaltige Modellverbindungen für die [Fe-only]-Hydrogenase darstellen und interessante elektrochemische Eigenschaften, vor allem im Vergleich zu ihren jeweiligen Kohlenstoff-Analoga (sofern bekannt), besitzen.⁶¹ Diese Ergebnisse demonstrieren zum einen das große Anwendungspotential multifunktionaler (Mercaptomethyl)silane als Chelatliganden zur Koordination von Übergangsmetallen, ermöglichen zum anderen aber auch Untersuchungen zum Kohlenstoff/Silicium-Austausch (Sila-Substitution) in weiteren Bereichen der Anorganischen Chemie.



* Die Synthesen wurden von Herrn U.-P. Apfel, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Jena, durchgeführt. Über die experimentellen Details und Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet.⁶¹

3. Derivate von (Chlormethyl)silanen

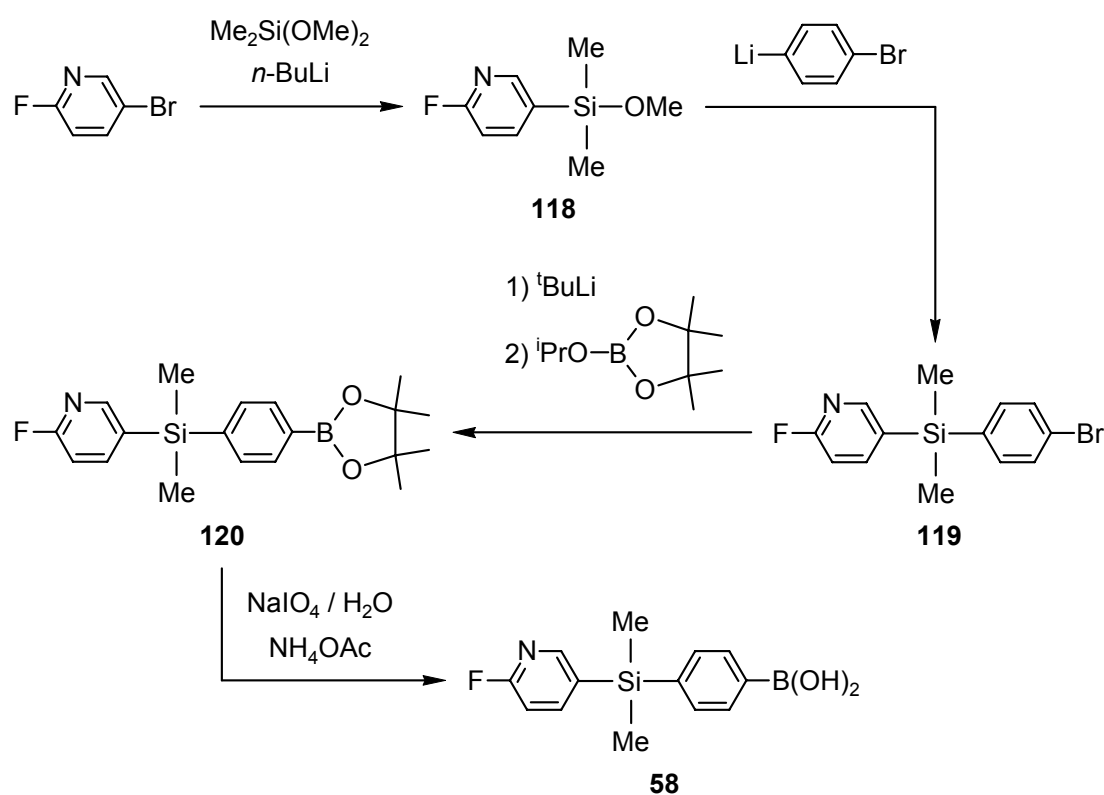


4. Funktionalisierte (2-Halogen-5-pyridyl)silane

4.1 Siliciumhaltige Boronsäuren

4.1.1 Synthese von 4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (58)

4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (**58**) wurde ausgehend von 5-Brom-2-fluorpyridin in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 49 in einer Gesamtausbeute von 16% dargestellt.



Schema 49

5-Brom-2-fluorpyridin wurde mit einem Mol-Äquivalent n -Butyllithium in Hexan/Diethylether bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$) in das entsprechende (2-Fluor-5-pyridyl)lithium überführt und *in situ* mit einem Überschuss an Dimethoxydimethylsilan zu dem monosubstituierten (2-Fluor-5-pyridyl)methoxydimethylsilan (**118**) umgesetzt (Ausbeute 52%). Die Reaktion von **118** mit 4-Bromphenyllithium in Diethylether bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ ergab (4-Bromphenyl)(2-fluor-5-pyridyl)dimethylsilan (**119**) (Ausbeute 74%), welches durch anschließende Umsetzung mit *tert*-Butyllithium und 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan⁶² in Pentan/Tetrahydrofuran bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ zu (2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-

dioxaborolan-2-yl)phenyl)silan (**120**) führte (Ausbeute 57%). Dessen oxidative Spaltung mit Natriumperiodat⁶³ in einem Aceton/Wasser-Gemisch in Gegenwart von Ammoniumacetat und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure ergab 4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (**58**). Alle Versuche zur Reinigung und Charakterisierung von **58** wurden durch die teilweise Bildung von Anhydriden erschwert. Die freie Boronsäure konnte jedoch aus *n*-Hexan/Aceton-Gemischen als Hemiacetone-Solvat **58**·0.5(CH₃)₂CO kristallisiert werden (Ausbeute 75%).

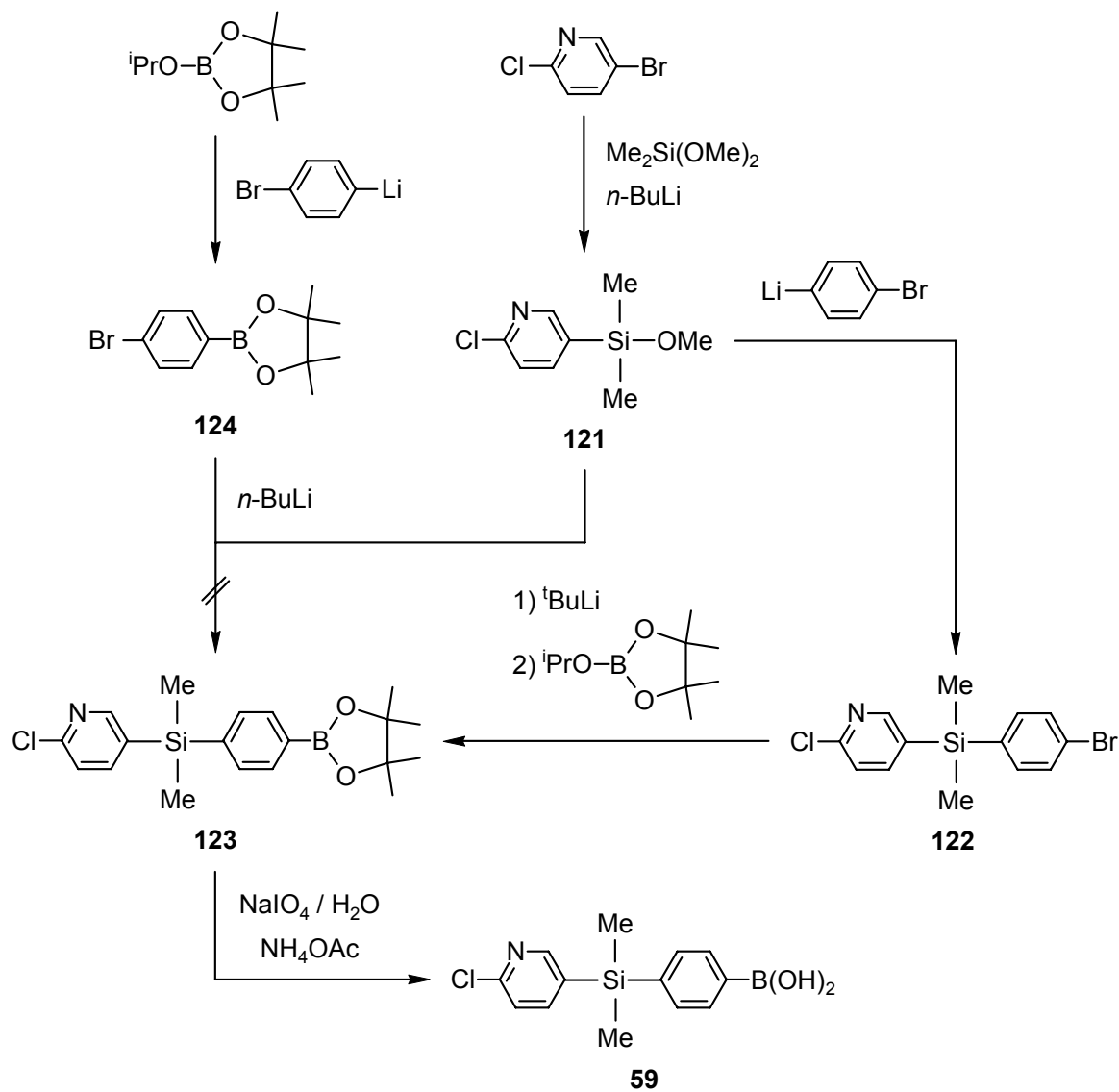
Die Verbindungen **58**·0.5(CH₃)₂CO und **120** wurden in Form farbloser Kristalle isoliert, wogegen die Zwischenstufen **118** und **119** als farblose Flüssigkeiten erhalten wurden. Die Identität aller Silane wurde mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie in Lösung (**118**, **119**: ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ²⁹Si-NMR; **58**·0.5(CH₃)₂CO, **120**: ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-, ¹⁹F- und ²⁹Si-NMR) und im Festkörper (**58**·0.5(CH₃)₂CO: ¹³C-, ¹⁵N- und ²⁹Si-VACP/MAS-NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindungen **58**·0.5(CH₃)₂CO und **120**) sichergestellt.

4.1.2 Synthese von 4-((2-Chlor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (**59**)

4-((2-Chlor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (**59**) wurde analog zum Fluor-Derivat **58** in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 50 in einer Gesamtausbeute von 26% dargestellt. Dabei wurde 5-Brom-2-chlorpyridin mit einem Mol-Äquivalent *n*-Butyllithium und einem Überschuss von Dimethoxydimethylsilan *in situ* in Diethylether/Hexan bei -70 °C (±3 °C) zu (2-Chlor-5-pyridyl)methoxydimethylsilan (**121**) umgesetzt (Ausbeute 60%), welches durch Reaktion mit 4-Bromphenyllithium in Diethylether bei -70 °C in 72%iger Ausbeute (4-Bromphenyl)(2-chlor-5-pyridyl)dimethylsilan (**122**) ergab. Anschließende Umsetzung mit *tert*-Butyllithium und 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan⁶² in Pentan/Tetrahydrofuran bei -75 °C führte zu (2-Chlor-5-pyridyl)dimethyl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)silan (**123**) (Ausbeute 80%), welches durch oxidative Spaltung mit Natriumperiodat⁶³ in einem Aceton/Wasser-Gemisch in Gegenwart von Ammoniumacetat und anschließende Aufarbeitung mit Salzsäure in 74%iger Ausbeute in 4-((2-Chlor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (**59**) überführt werden konnte. Ein möglicher alternativer Syntheseweg zu **123** durch Umsetzung von **121** mit *n*-Butyllithium und 2-(4-Bromphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**124**), welches aus 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan und 4-Bromphenyllithium gewonnen wurde (Ausbeute 71%), führte allerdings nicht zum Ziel.

4. Funktionalisierte (2-Halogen-5-pyridyl)silane

Analog zu seinem Fluor-Derivat konnte die freie Boronsäure **59** durch Kristallisation aus *n*-Hexan/Aceton-Gemischen kristallisiert werden; allerdings bildete **59** im Gegensatz zu **58** kein Solvat.

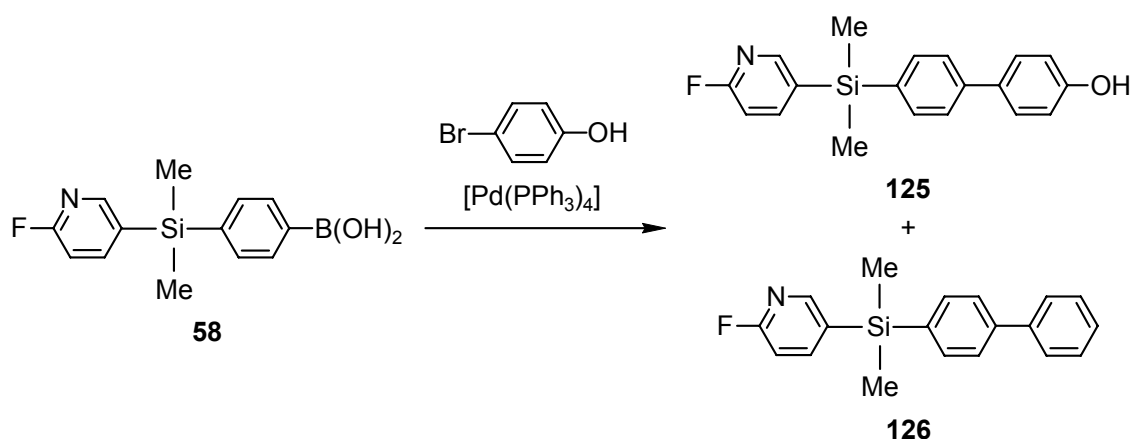


Schema 50

Die Verbindungen **59**, **122**, **123** und **124** wurden in Form farbloser oder gelblicher Kristalle erhalten, wogegen die Zwischenstufe **121** als farblose Flüssigkeit isoliert wurde. Die Charakterisierung aller Verbindungen erfolgte mittels Elementaranalyse (**59**, **121**–**123**: C, H, N; **124**: C, H) und NMR-Spektroskopie (**59**, **123**: ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{29}Si -NMR; **121**, **122**: ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR; **124**: ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR) sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindungen **59**, **122** und **123**).

4.1.3 Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion von 4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (**58**) mit 4-Bromphenol

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits beschrieben, sind Boronsäuren wertvolle Reagenzien für die Knüpfung von C–C-Bindungen mittels einer Palladium-katalysierten Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion.³⁶ Um das Potential der erstmals synthetisierten siliciumhaltigen Boronsäuren **58** und **59** für solche Kupplungsreaktionen zu testen, wurde Verbindung **58** gemäß Schema 51 mit 4-Bromphenol in Gegenwart von katalytischen Mengen an Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)⁶⁴ in 1,2-Dimethoxyethan umgesetzt, wobei nach Reinigung mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel (2-Fluor-5-pyridyl)(4'-hydroxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)dimethylsilan (**125**) in 45%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Die relativ geringe Ausbeute ist gut mit denjenigen ähnlicher Kupplungsreaktionen mit 4-Bromphenol vergleichbar^{64a} und auf die Bildung eines weiteren Kupplungsproduktes ((1,1'-Biphenyl)-4-yl(2-fluor-5-pyridyl)dimethylsilan (**126**)), zurückzuführen, welches in 55%iger Ausbeute erhalten wurde (Schema 51).



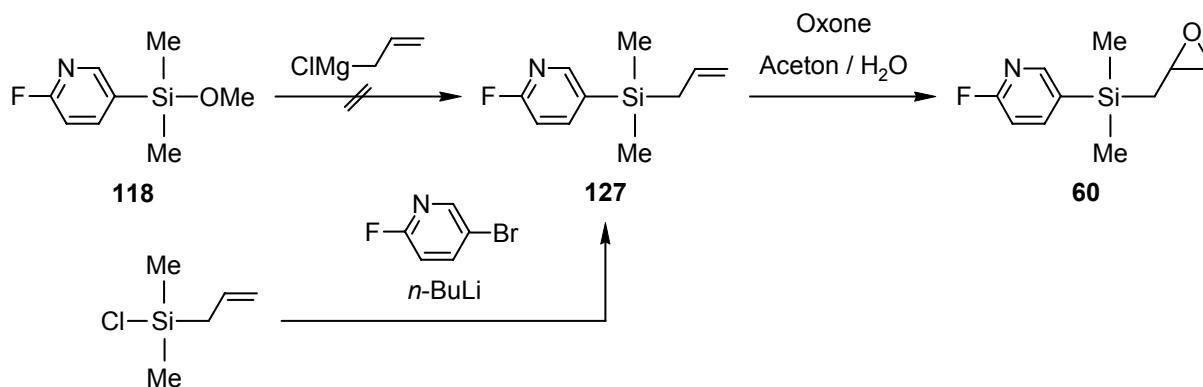
Schema 51

Die Verbindungen **125** und **126** wurden in Form farbloser Feststoffe isoliert. Ihre Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H, N), NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ²⁹Si-NMR) und GC/EI-Massenspektrometrie sowie Kristallstrukturanalyse (Verbindung **125**) sichergestellt.

4.2 (Oxiran-2-ylmethyl)silane

4.2.1 Synthese von (2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (**60**)

(2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (**60**) wurde ausgehend von Allylchloridimethylsilan in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 52 in einer Gesamtausbeute von 40% dargestellt. Bei ersten Versuchen zur Synthese von **60** sollte (2-Fluor-5-pyridyl)methoxydimethylsilan (**118**) (vgl. Abschnitt 4.1.1) im ersten Schritt mit Allylmagnesiumchlorid zu Allyl(2-fluor-5-pyridyl)dimethylsilan (**127**) umgesetzt werden. Trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel wurde in allen Fällen ein schwarzes, undefiniert zusammengesetztes Gemisch vieler verschiedener Substanzen erhalten, von denen keine isoliert oder charakterisiert werden konnte. Aus diesem Grund wurde die (2-Fluor-5-pyridyl)-Einheit erst nach der Allyl-Gruppe in das Silan-Gerüst eingeführt (Schema 52).⁶⁵ Durch *in situ*-Umsetzung von kommerziell erhältlichem Allylchloridimethylsilan mit 5-Brom-2-fluorpyridin und *n*-Butyllithium in Hexan/Diethylether bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$) konnte Allyl(2-fluor-5-pyridyl)dimethylsilan (**127**) in 80%iger Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA)⁶⁶ scheiterte an der großen Empfindlichkeit des erhaltenen Epoxids **60** gegenüber Säuren (Protonierung des Epoxidsauerstoff-Atoms und anschließende Ringöffnung führt zu einem durch den β -Effekt des Siliciums stabilisierten Carbenium-Ion).^{51b} Daher wurde eine wesentlich mildere Epoxidierungsmethode verwendet: Durch Umsetzung von **127** mit Dimethyldioxiran, welches *in situ* aus Aceton und Oxone (2 $\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) in basischem Milieu generiert wurde,⁶⁷ konnte **60** nach Reinigung mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel unter basischen Bedingungen (Zusatz von 3% Triethylamin zum Eluens) in 50%iger Ausbeute isoliert werden.

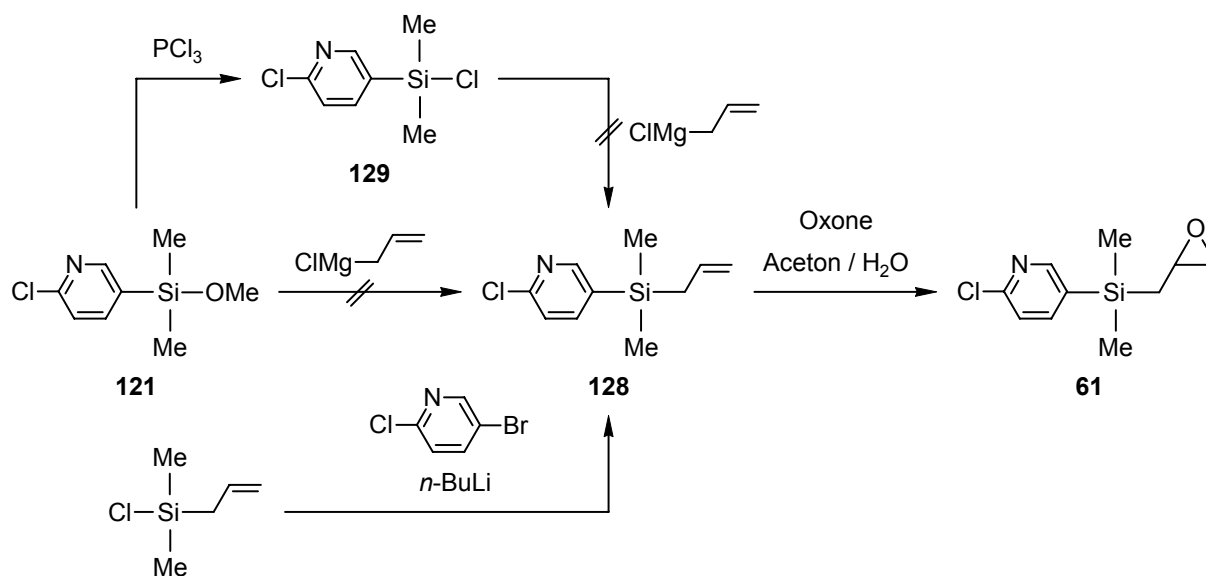


Schema 52

Die Verbindungen **60** und **127** wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten und mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR) sowie GC/EI-Massenspektrometrie (Verbindung **60**) charakterisiert.

4.2.2 Synthese von (2-Chlor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (**61**)

(2-Chlor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (**61**) wurde analog zum Fluor-Derivat **60** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 53 in einer Gesamtausbeute von 46% dargestellt. Bei ersten Versuchen zur Synthese von **61** sollte (2-Chlor-5-pyridyl)methoxydimethylsilan (**121**) (vgl. Abschnitt 4.1.2) im ersten Schritt mit Allylmagnesiumchlorid zu Allyl(2-chlor-5-pyridyl)dimethylsilan (**128**) umgesetzt werden. Trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel wurde in allen Fällen ein schwarzes, undefiniert zusammengesetztes Gemisch vieler verschiedener Substanzen erhalten, von denen keine isoliert oder charakterisiert werden konnte. Analoge Ergebnisse erhielt man ausgehend von Chlor(2-chlor-5-pyridyl)dimethylsilan (**129**), welches durch Überführung von **121** mit Phosphortrichlorid in Dichlormethan in 77%iger Ausbeute erhalten wurde. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde **128** wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben durch *in situ*-Umsetzung von Allylchloridimethylsilan mit 5-Brom-2-chlorpyridin und *n*-Butyllithium in Hexan/Diethylether bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$) in 84%iger Ausbeute synthetisiert und anschließend mittels Oxone/Aceton in basischem Milieu⁶⁷ zu **61** epoxidiert, welches nach Reinigung mittels präparativer Säulenchromatographie an Kieselgel unter basischen Bedingungen (Zusatz von 3% Triethylamin zum Eluens) in 55%iger Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema 53

4. Funktionalisierte (2-Halogen-5-pyridyl)silane

Die Verbindungen **61**, **128** und **129** wurden als farblose Flüssigkeiten erhalten. Ihre Identität wurde mittels Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, und ^{29}Si -NMR) sowie GC/EI-Massenspektrometrie (Verbindung **61**) sichergestellt.

5. Kristallstrukturanalysen*

Die Verbindungen **15**, **16**, **23**, **24**, **36**, **37**, **42**, **48**-HOTos, **55**, **58**·0.5(CH₃)₂CO, **59**, **72**, **81**, **91**, **100**·HCl, **120**, **122** und **125** wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert. Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) auf einem Glasfaden montiert und in den Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Datensammlung erfolgte mit einem Stoe-IPDS-Diffraktometer (Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)) bzw. einem Diffraktometer des Typs KAPPA APEX II der Firma Bruker-Nonius (Verbindungen **15**, **23**, **37**, **59**, **72** und **122**) (Goebel-Spiegel, Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst.⁶⁸ Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert (mit Ausnahme einiger ausgewählter Atome in der Struktur von **72**, vgl. dazu Abschnitt 5.12).⁶⁹ Alle CH-Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. In diesem Abschnitt werden lediglich ausgewählte Abstände und Bindungswinkel angegeben. Alle Bindungslängen und -winkel, die auf den folgenden Seiten nicht explizit diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und bedürfen daher keines weiteren Kommentars.

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

5.1 Kristallstrukturanalyse von Tris(hydroxymethyl)methylsilan (**15**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Molekülstruktur von **15** ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Von der analogen Kohlenstoff-Verbindung 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan (MeC(CH₂OH)₃) wurden bislang nur wenige Strukturdaten veröffentlicht.⁷⁰ Deren Kristalle sind vierfach verzwilligt, und die Struktur ist stark fehlgeordnet mit einer Verteilung der unsubstituierten Methylgruppe über alle vier möglichen Positionen. Somit ist die Struktur formal isostrukturell zu Pentaerythritol (C(CH₂OH)₄) in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$.^{70b} Eigene Versuche, durch Um-

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

kristallisation von kommerziell erhältlichem $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ aus siedendem Acetonitril für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten, bestätigten diese Ergebnisse. Die Struktur von **15** ist daher nicht isostrukturell zum Kohlenstoff-Analogon $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. Sie weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die drei Si–C-Bindungen der SiCH_2OH -Einheiten sind signifikant länger (1.8763(9)–1.8792(10) Å) als der Si–C4-Abstand (1.8612(10) Å) und kürzer als die entsprechenden Bindungen im Tetrakis(hydroxymethyl)silan (**6**) (1.8826(10) Å).⁴

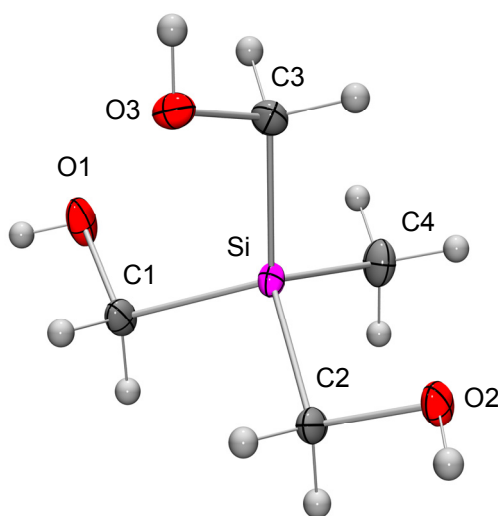


Abb. 3. Molekülstruktur von **15** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8790(10), Si–C2 1.8792(10), Si–C3 1.8763(9), Si–C4 1.8612(10), O1–C1 1.4328(12), O2–C2 1.4396(11), O3–C3 1.4413(11); C1–Si–C2 104.57(4), C1–Si–C3 110.69(4), C1–Si–C4 113.24(4), C2–Si–C3 110.06(4), C2–Si–C4 111.19(5), C3–Si–C4 107.12(4), Si–C1–O1 112.37(6), Si–C2–O2 112.37(6), Si–C3–O3 112.29(6).

Analog zum tetrafunktionellen Derivat **6** agieren alle OH-Gruppen von **15** gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem dreidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem mit starken $\text{O–H}\cdots\text{O}$ -Brücken führt (Abbildung 4). Dabei ist jedes Molekül über sechs Wasserstoff-Brücken mit insgesamt fünf Nachbarmolekülen verknüpft, wobei zu einem der Nachbarmoleküle zwei Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet werden. Dieses Molekül unterscheidet sich von den anderen vier Nachbarmolekülen auch durch seine verschiedenartige räumliche Orientierung (Molekül B, Abbildung 4).

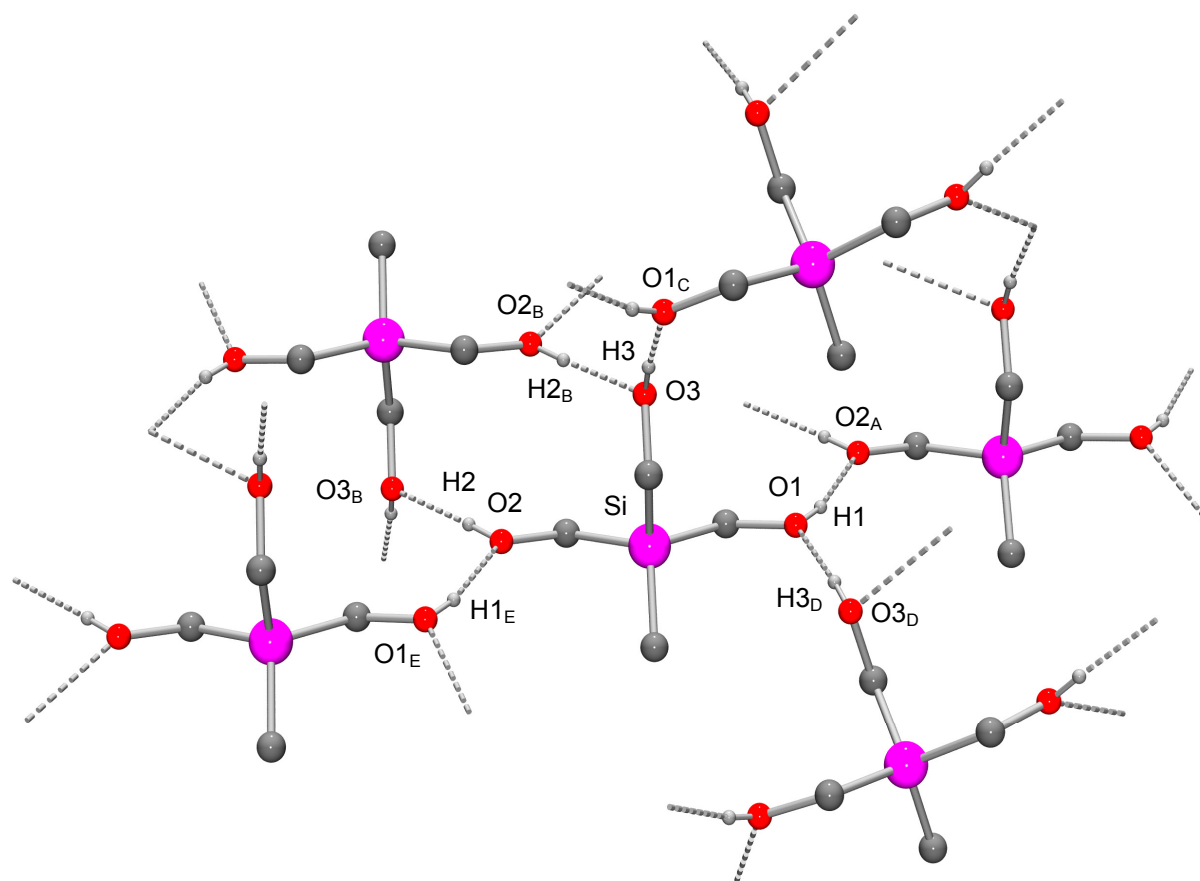


Abb. 4. Dreidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **15**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H1 0.743(15), H1 \cdots O2_A 1.996(15), O1 \cdots O2_A 2.7138(10), O1–H1 \cdots O2_A 162.7(16); O2–H2 0.803(14), H2 \cdots O3_B 1.916(14), O2 \cdots O3_B 2.7190(10), O2–H2 \cdots O3_B 177.4(14); O3–H3 0.776(14), H3 \cdots O1_C 1.933(14), O3 \cdots O1_C 2.7028(11), O3–H3 \cdots O1_C 171.0(15).⁷¹

5.2 Kristallstrukturanalyse von Tris(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)-methyl)methylsilan (**16**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Verbindung **16** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen, von denen eines (Molekül II) eine fehlgeordnete Molekülstruktur aufweist, welche in diesem Abschnitt nicht weiter diskutiert werden soll (die vollständigen Informationen sind dem Anhang A zu entnehmen).

Die Molekülstruktur von Molekül I im Kristall von **16** ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Struktur weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die Si–C(O)-Bindungslängen sind mit 1.878(2)–1.879(2) Å sehr gut mit den analogen Bindungen der Vorstufe **15** vergleichbar (1.8763(9)–1.8790(10) Å).

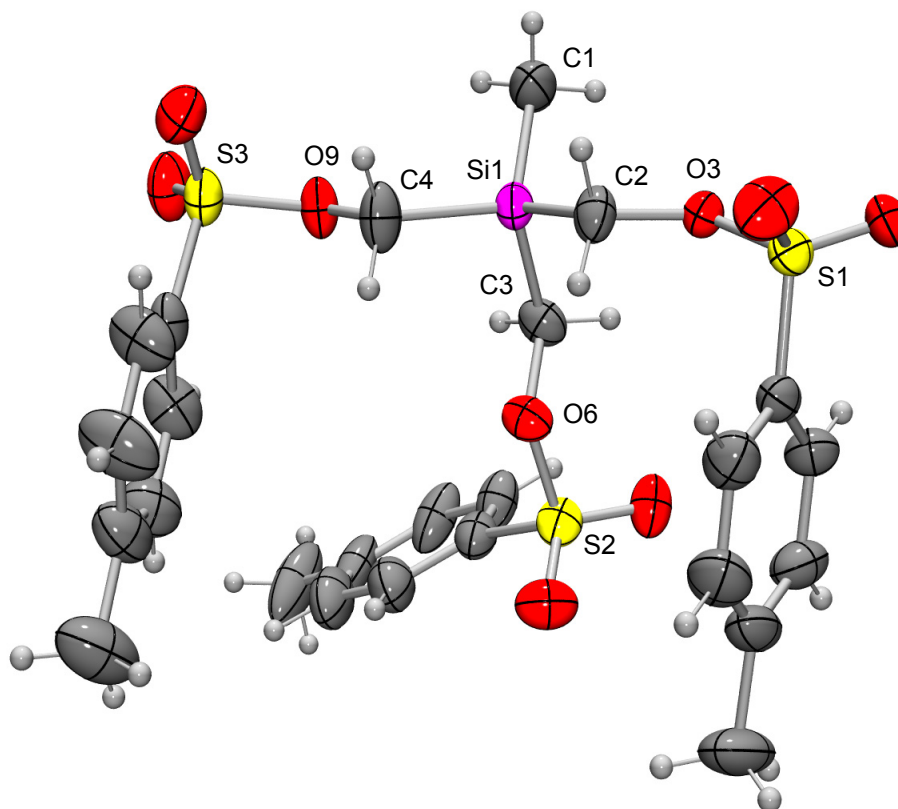


Abb. 5. Molekülstruktur von Molekül I im Kristall von **16** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.845(3), Si1–C2 1.878(2), Si1–C3 1.879(2), Si1–C4 1.878(2), S1–O3 1.5851(14), S2–O6 1.5864(14), S3–O9 1.5857(13), O3–C2 1.464(2), O6–C3 1.468(2), O9–C4 1.465(2); C1–Si1–C2 114.51(11), C1–Si1–C3 109.77(11), C1–Si1–C4 111.36(12), C2–Si1–C3 108.14(10), C2–Si1–C4 104.13(9), C3–Si1–C4 108.64(10), Si1–C2–O3 108.70(13), Si1–C3–O6 107.83(12), Si1–C4–O9 107.84(14).

5.3 Kristallstrukturanalyse von (1,1'-Biphenyl)-4-yltris(mercaptomethyl)silan (**23**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Verbindung **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen. Die Molekülstruktur von Molekül I im Kristall von **23** ist in Abbildung 6 gezeigt (die vollständigen Informationen sind dem Anhang A zu entnehmen).*

* Die SH-Atome sind experimentell sehr schlecht zu lokalisieren, und die entsprechenden Positionen wurden daher für die Abbildung berechnet. Aus diesem Grund sind keine zuverlässigen Aussagen über das Vorhandensein eventueller Wasserstoff-Brückenbindungen im Kristall von **23** möglich.

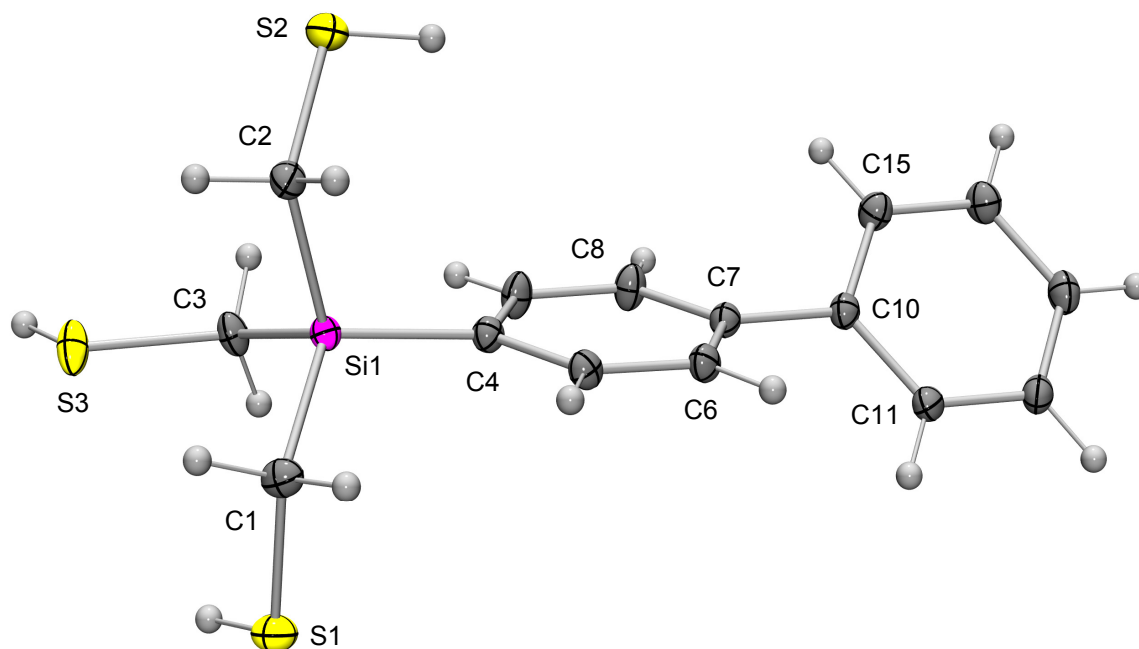


Abb. 6. Molekülstruktur von Molekül I im Kristall von **23** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8784(11), Si1–C2 1.8745(11), Si1–C3 1.8691(11), Si1–C4 1.8667(11), S1–C1 1.8179(12), S2–C2 1.8182(12), S3–C3 1.8182(11); C1–Si1–C2 104.85(5), C1–Si1–C3 110.68(5), C1–Si1–C4 112.66(5), C2–Si1–C3 109.27(5), C2–Si1–C4 110.73(5), C3–Si1–C4 108.59(5), S1–C1–Si1 115.30(6), S2–C2–Si1 113.60(6), S3–C3–Si1 112.67(6), C6–C7–C10–C11 41.32(15), C8–C7–C10–C15 41.87(16).

Die Struktur weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die S–C–Si-Bindungswinkel beider Moleküle im Kristall von **23** besitzen Werte in einem Bereich von 110.01(7)–115.30(6)° und sind damit teilweise deutlich größer, als man es für ein tetraedrisch koordiniertes Kohlenstoff-Atom erwarten würde. Die beiden Ringe der Biphenyl-Einheit sind nicht coplanar zueinander, sondern um 41.32(15)° bzw. 41.87(16)° um die C7–C10-Bindung verdreht.

5.4 Kristallstrukturanalyse von Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**24**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **24** im Kristall ist in Abbildung 7 gezeigt.

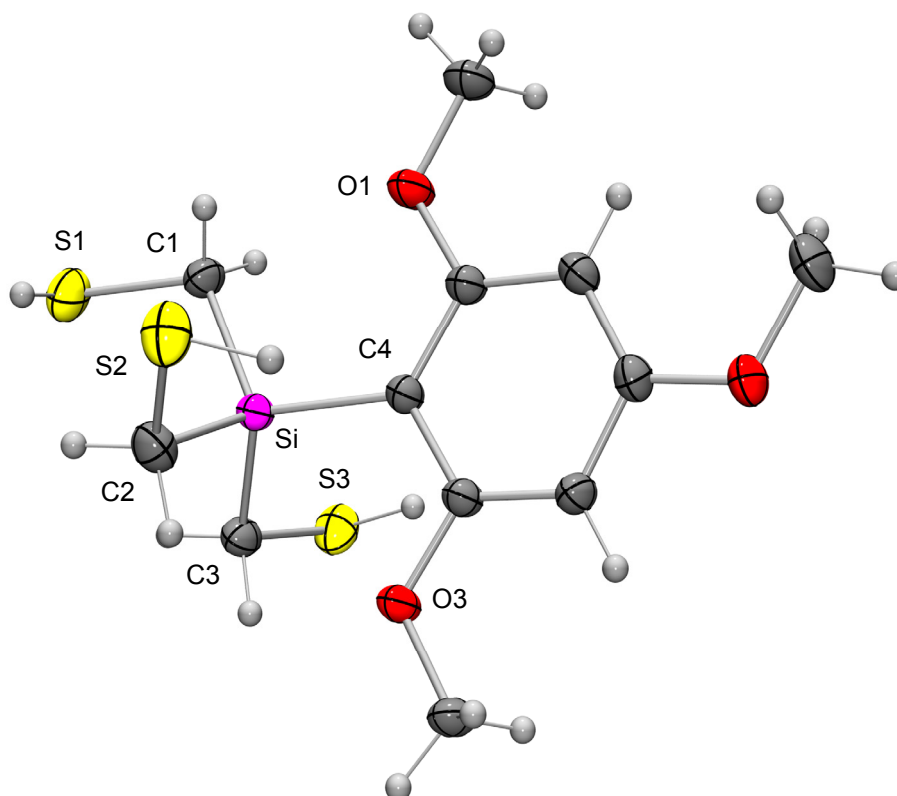


Abb. 7. Molekülstruktur von **24** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8835(14), Si–C2 1.8911(15), Si–C3 1.8831(15), Si–C4 1.8803(13), S1–C1 1.8280(14), S2–C2 1.8230(17), S3–C3 1.8241(16), Si···O1 3.104, Si···O3 2.894; C1–Si–C2 108.79(7), C1–Si–C3 107.32(6), C1–Si–C4 112.56(6), C2–Si–C3 106.41(7), C2–Si–C4 109.09(6), C3–Si–C4 112.43(6), Si–C1–S1 113.73(7), Si–C2–S2 113.49(8), Si–C3–S3 113.54(7).

Die Struktur weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die Bindungslängen und -winkel um das Silicium-Zentrum stimmen gut mit ähnlichen aus der Literatur bekannten Silanen überein.^{3g,17b-d,72} Die übrigen C–C-, C–O- und C–S-Bindungslängen der jeweiligen Liganden des Siliciums stimmen ebenfalls gut mit bekannten Literaturwerten⁷³ überein und bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion. Auffallend sind die kurzen intramolekularen Abstände zwischen dem Silicium-Atom und den Sauerstoff-Atomen der *ortho*-Methoxygruppen. Die Si···O-Abstände sind beide kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium (2.1 Å) und Sauerstoff (1.5 Å), jedoch signifikant länger als eine typische kovalente Si–O-Bindung (1.64 Å)⁷⁴ eines tetraedrisch koordinierten Silicium-Atoms. Dabei ist der Si···O3-Abstand (2.894 Å) geringfügig kürzer als der analoge Si···O1-Abstand (3.104 Å).

Trotz des Vorhandenseins von Mercapto-Gruppen als potentielle Protonen-Donoren und -Akzeptoren gibt es keinerlei Hinweise auf die Existenz von Wasserstoff-Brückenbindungen

im Kristall von **24**. Die Positionen der *SH*-Atome konnten in diesem Fall (im Gegensatz zu denjenigen in Verbindung **23** (vgl. Abschnitt 5.3)) experimentell eindeutig lokalisiert werden.

5.5 Kristallstrukturanalyse von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan (**36**)

Aus einer siedenden Lösung von 645 mg **36** in 30 ml *n*-Hexan/Essigsäureethylester (5:1 (v/v)) konnten durch langsames Abkühlen auf 4 °C für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **36** im Kristall ist in Abbildung 8 gezeigt.

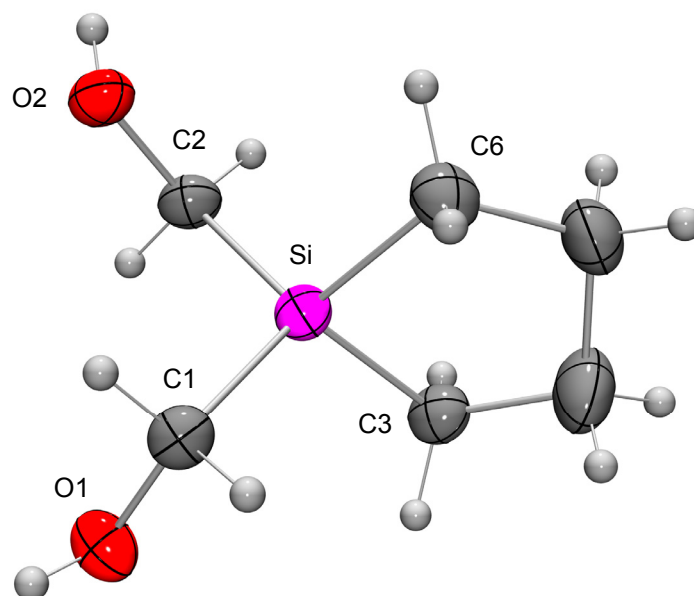


Abb. 8 Molekülstruktur von **36** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der fehlgeordnete Molekülteil mit der geringeren Besetzung (17.8(7)%; B-Teil) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8870(14), Si–C2 1.8871(14), Si–C3 1.8874(14), Si–C6 1.8825(16), O1–C1 1.4372(17), O2–C2 1.4449(16); C1–Si–C2 111.33(6), C1–Si–C3 113.54(6), C1–Si–C6 109.47(7), C2–Si–C3 112.02(6), C2–Si–C6 113.43(7), C3–Si–C6 96.25(7), Si–C1–O1 111.42(9), Si–C2–O2 109.27(9).

Der Silacyclopentan-Ring liegt in einer Halbsessel-Konformation mit einem relativ kleinen C3–Si–C6-Winkel (96.25(7)°) vor, wodurch die tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms eine deutliche Verzerrung aufweist. Analog zu den (Hydroxymethyl)silanen **6** und **15** (vgl. Abschnitt 5.1) agieren alle OH-Gruppen von **36** gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem dreidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus

starken O–H···O-Brücken führt (Abbildung 9). Dabei ist jedes Molekül über vier Wasserstoff-Brücken mit drei Nachbarmolekülen verknüpft. Man erkennt eine vierzählige Schraubenachse, wobei die Wasserstoff-Brücken regelmäßige, unendliche Helices entlang des Basisvektors [0 0 1] bilden, welche abwechselnd links- und rechtsgängig sind.

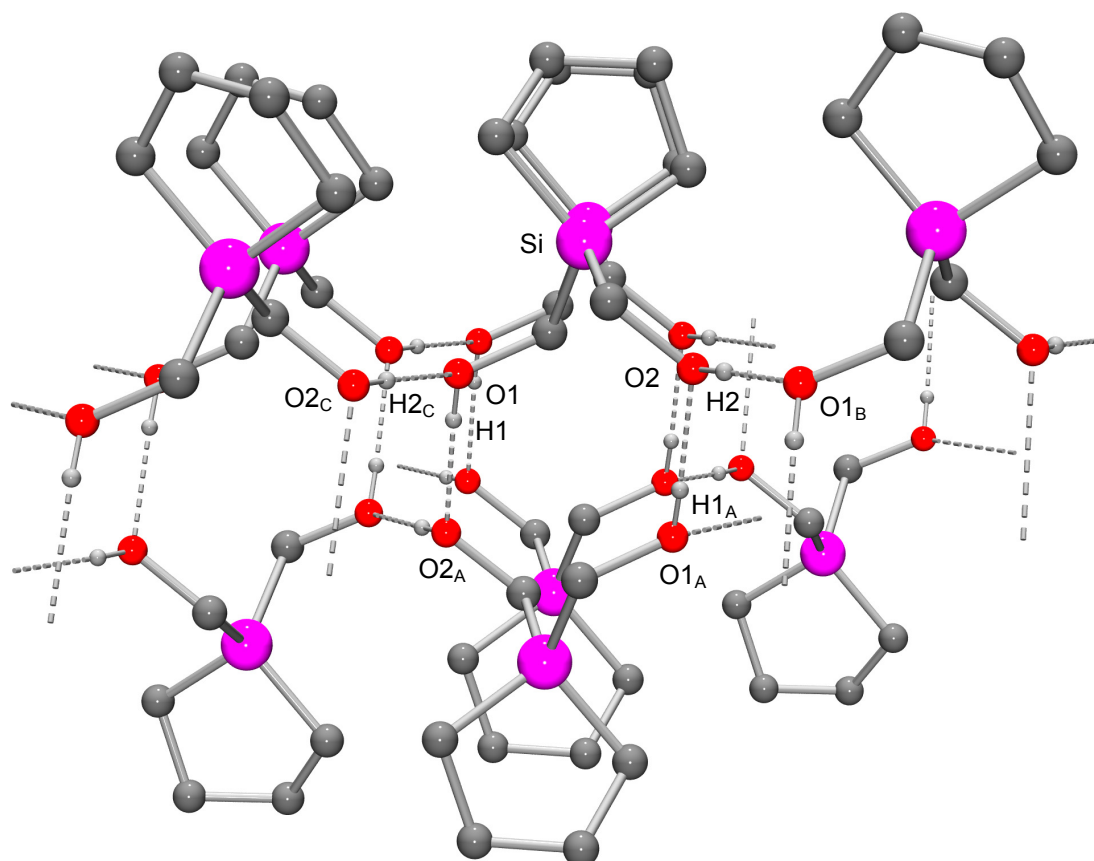


Abb. 9. Dreidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **36**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H1 0.79(2), H1···O2_A 1.91(2), O1···O2_A 2.6992(16), O1–H1···O2_A 176.6(18); O2–H2 0.82(2), H2···O1_B 1.85(2), O2···O1_B 2.6743(16), O2–H2···O1_B 178(2).⁷¹

5.6 Kristallstrukturanalyse von 1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)-methyl)-1-silacyclopentan (**37**)

Aus einer siedenden Lösung von 612 mg **37** in 48 ml *n*-Hexan/Essigsäureethylester/Dichlormethan (5:10:9 (v/v/v)) konnten durch langsames Abkühlen auf 20 °C für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$. Die Molekülstruktur von **37** im Kristall ist in Abbildung 10 gezeigt. Die asymmetrische Einheit enthält nur eine „Hälfte“ des Moleküls.

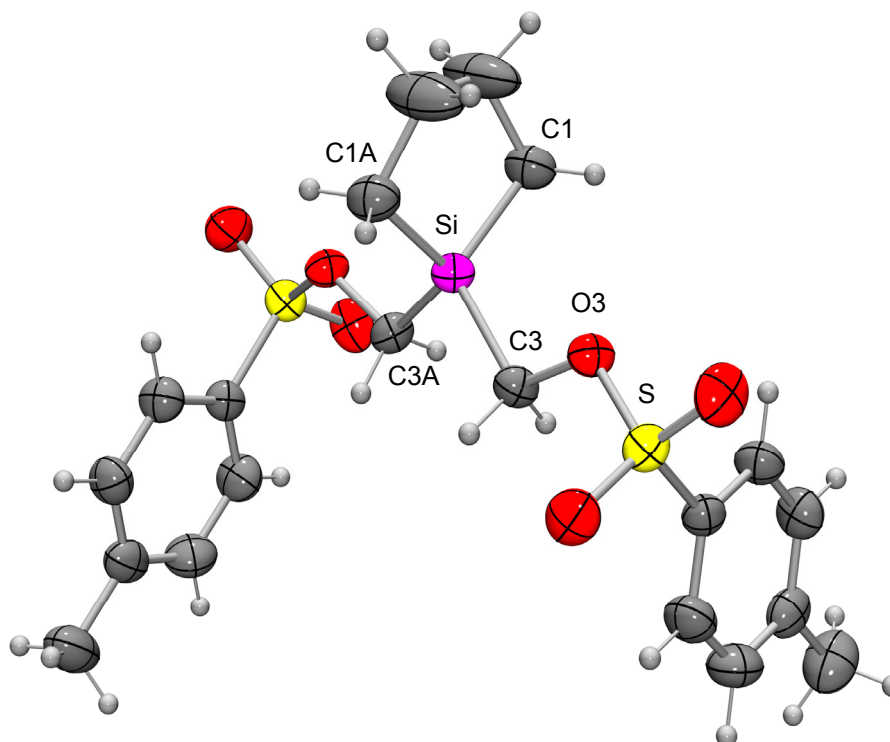


Abb. 10. Molekülstruktur von **37** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.873(3), Si–C1A 1.873(3), Si–C3 1.892(3), Si–C3A 1.892(3), S–O3 1.581(2), O3–C3 1.461(3); C1–Si–C1A 96.1(2), C1–Si–C3 115.18(13), C1–Si–C3A 116.16(15), C1A–Si–C3 116.16(15), C1A–Si–C3A 115.18(13), C3–Si–C3A 99.24(18), Si–C3–O3 109.81(18).

Der Silacyclopentan-Ring liegt in einer Halbsessel-Konformation mit einem relativ kleinen C1–Si–C1A-Winkel ($96.1(2)^\circ$) vor, wodurch die tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms eine deutliche Verzerrung aufweist. Die Si–C3-Bindungslänge ist mit $1.892(3)$ Å sehr gut mit den analogen Bindungen der Vorstufe **36** vergleichbar ($1.8870(14)$ – $1.8871(14)$ Å).

5.7 Kristallstrukturanalyse von 1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclohexan (**42**)

Aus einer siedenden Lösung von 215 mg **42** in 1.5 ml *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1 (v/v)) konnten durch langsames Abkühlen auf 4°C für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*. Die Molekülstruktur von **42** im Kristall ist in Abbildung 11 gezeigt.

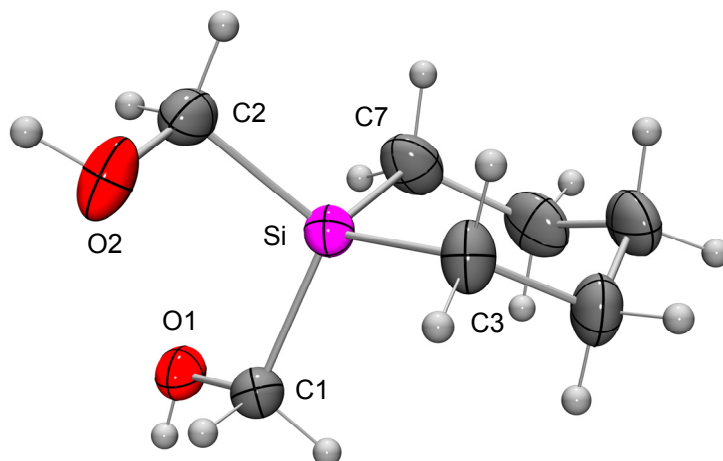


Abb. 11. Molekülstruktur von **42** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8855(16), Si–C2 1.8847(18), Si–C3 1.8772(18), Si–C7 1.8724(19), O1–C1 1.4435(19), O2–C2 1.439(2); C1–Si–C2 108.06(8), C1–Si–C3 108.71(8), C1–Si–C7 110.87(9), C2–Si–C3 112.76(8), C2–Si–C7 111.33(9), C3–Si–C7 105.11(9), Si–C1–O1 110.12(10), Si–C2–O2 108.33(11).

Die Struktur von **42** weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die Si–C-Bindungen der beiden SiCH₂OH-Einheiten sind signifikant länger (1.8847(18) Å und 1.8855(16) Å) als die Si–C-Bindungen des Silacyclohexan-Rings (1.8724(19) Å und 1.8772(18) Å) und länger als die entsprechenden Bindungen im trifunktionellen Derivat **15** (vgl. Abschnitt 5.1). Der Silacyclohexan-Ring liegt in einer Sessel-Konformation vor, wobei der C3–Si–C7-Winkel mit 105.11(9)° im Vergleich zu den anderen C–Si–C-Winkeln relativ klein ist.

Analog zu den (Hydroxymethyl)silanen **6**, **15** (vgl. Abschnitt 5.1) und **36** (vgl. Abschnitt 5.5) agieren alle OH-Gruppen gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem dreidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus starken O–H···O-Brücken führt (Abbildung 12). Dabei ist jedes Molekül über vier Wasserstoff-Brücken mit drei Nachbarmolekülen verknüpft. Man erkennt eine vierzählige Schraubenachse, wobei die Wasserstoff-Brücken regelmäßige, unendliche Helices entlang des Basisvektors [0 0 1] bilden, welche abwechselnd links- und rechtsgängig sind.

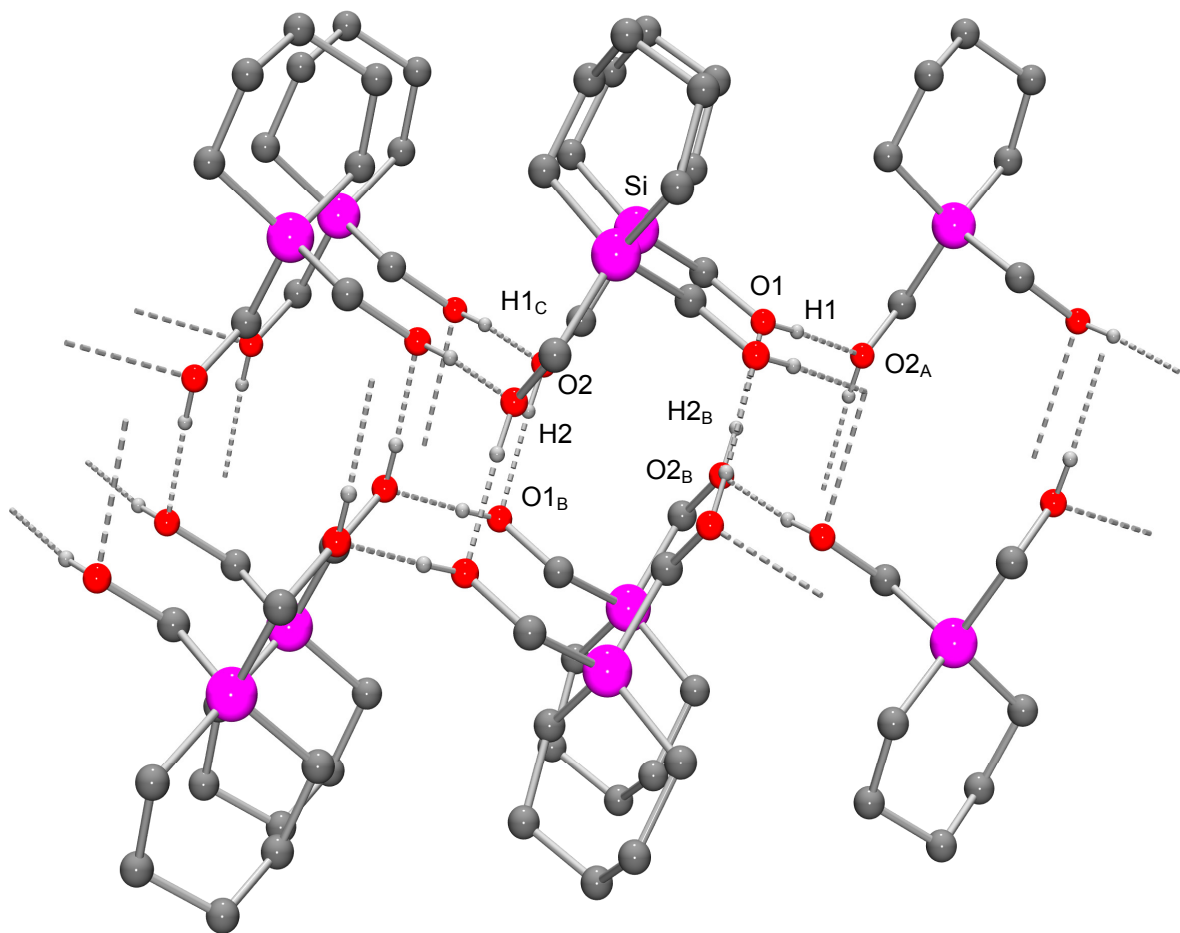


Abb. 12. Dreidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **42**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H...O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H1 0.80(2), H1...O2_A 1.89(2), O1...O2_A 2.6837(18), O1–H1...O2_A 172(2); O2–H2 0.86(3), H2...O1_B 1.85(3), O2...O1_B 2.7044(18), O2–H2...O1_B 173(3).⁷¹

5.8 Kristallstrukturanalyse von 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan-hydrotosylat (**48**·HOTos)

Aus einer Lösung von 52 mg **48**·HOTos in 0.5 ml Acetonitril konnten nach Überschichten dieser Lösung mit 1 ml *n*-Pentan und anschließender ungestörter Lagerung bei 20 °C innerhalb von 24 h für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur des Kations im Kristall von **48**·HOTos ist in Abbildung 13 gezeigt.

Der Silacyclopentan-Ring liegt in einer Halbsessel-Konformation mit einem relativ kleinen C3–Si1–C4-Winkel (96.12(6)°) vor, wodurch die tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms eine deutliche Verzerrung aufweist.

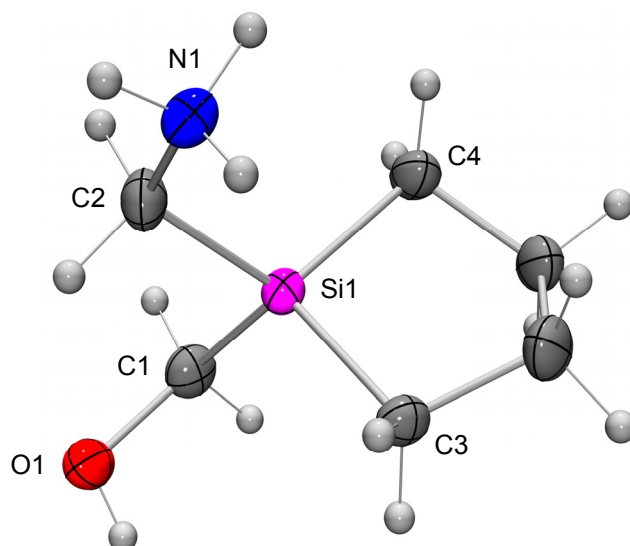


Abb. 13. Struktur des Kations im Kristall von **48**·HOTos mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8887(14), Si1–C2 1.8965(13), Si1–C3 1.8748(13), Si1–C4 1.8826(13), O1–C1 1.4443(17), N1–C2 1.4930(17); C1–Si1–C2 104.87(6), C1–Si1–C3 115.11(6), C1–Si1–C4 112.13(7), C2–Si1–C3 112.86(6), C2–Si1–C4 116.12(6), C3–Si1–C4 96.12(6), Si1–C1–O1 112.84(9), Si1–C2–N1 116.73(9).

Das Wasserstoff-Brückenbindungssystem von **48**·HOTos ist in Abbildung 14 gezeigt. Die Ammonium-Kationen sind hierbei über Wasserstoff-Brücken mit den Tosylat-Anionen verknüpft. Alle drei NH-Funktionen der Ammonium-Gruppe agieren als Protonen-Donoren, wobei von einem Proton (H3) eine gegabelte Wasserstoff-Brückenbindung zwischen einem Tosylat-Sauerstoff-Atom (O2) und einem OH-Sauerstoff-Atom (O1) eines benachbarten Kations ausgebildet wird. Zusätzlich wird die OH-Einheit mit dem O4-Sauerstoff-Atom eines benachbarten Tosylat-Anions verbrückt. In ähnlicher Weise geht jedes Anion mit vier Kationen jeweils eine Wasserstoff-Brückenbindung ein, wobei zwei Tosylat-Sauerstoff-Atome (O2, O3) einfach als Protonen-Akzeptoren agieren und das O4-Atom Teil von zwei Wasserstoff-Brückenbindungen ist. Dadurch kommt es zur Bildung von unendlichen Ketten entlang des Basisvektors [1 0 0] (siehe Abbildung 14).

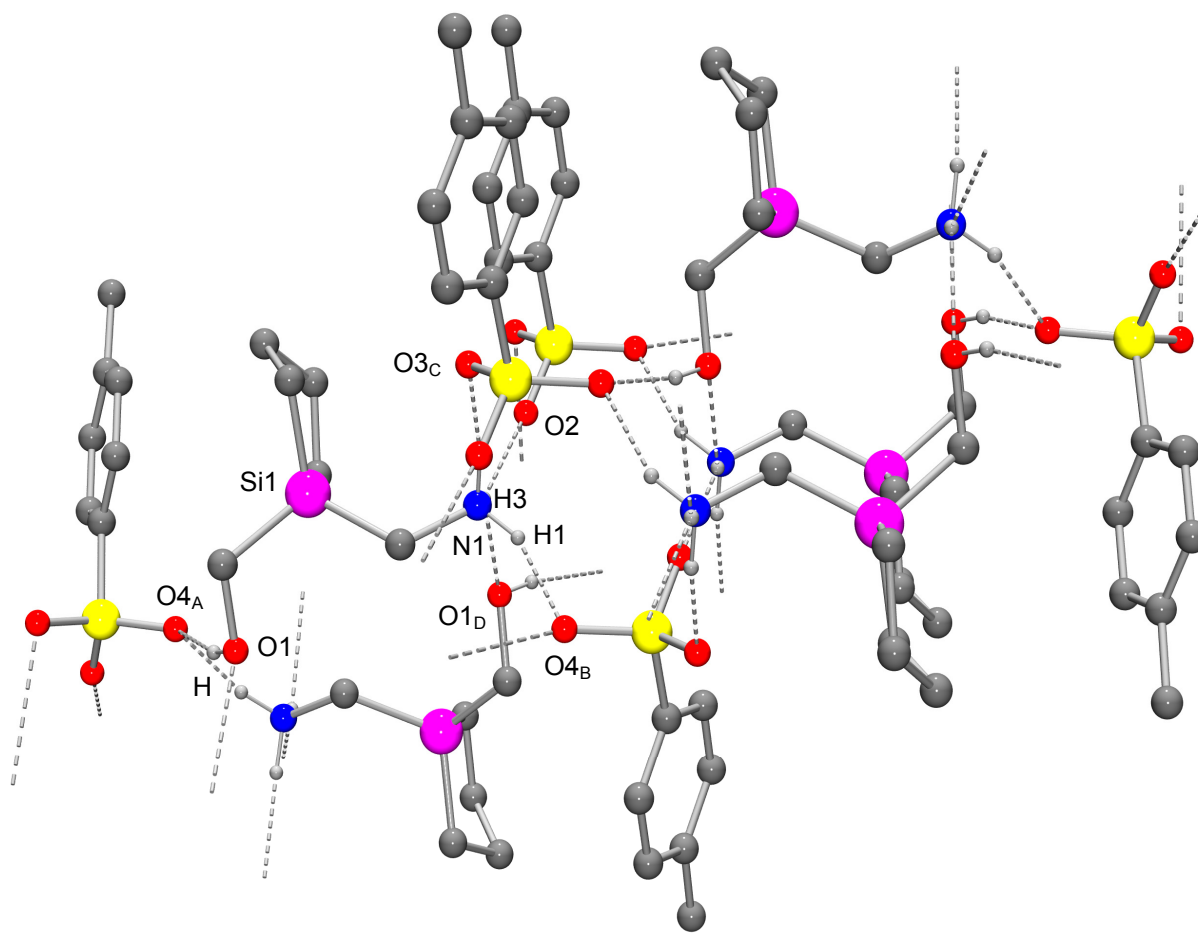


Abb. 14. Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **48·HOTos**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O- und N–H···O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H 0.79(2), H···O4_A 2.13(3), O1···O4_A 2.8983(16), O1–H···O4_A 165(2); N1–H1 0.90(2), H1···O4_B 1.97(2), N1···O4_B 2.7988(17), N1–H1···O4_B 152.0(17); N1–H2 0.950(19), H2···O3_C 1.969(19), N1···O3_C 2.8665(17), N1–H2···O3_C 156.9(17); N1–H3 0.833(19), H3···O2 2.243(18), N1···O2 2.9569(17), N1–H3···O2 143.9(16); N1–H3 0.833(19), H3···O1_D 2.393(18), N1···O1_D 3.0076(17), N1–H3···O1_D 131.2(16); O1_D···H3···O2 82.6(6).⁷¹

5.9 Kristallstrukturanalyse von Tris(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)silan (**55**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer fehlgeordneten Struktur, wobei sich die Fehlordnung ausschließlich auf die Stellung des SH-Atoms beschränkt und beide Strukturfragmente zu je 50% vorliegen. Die Molekülstruktur von **55** im Kristall ist in Abbildung 15 gezeigt.

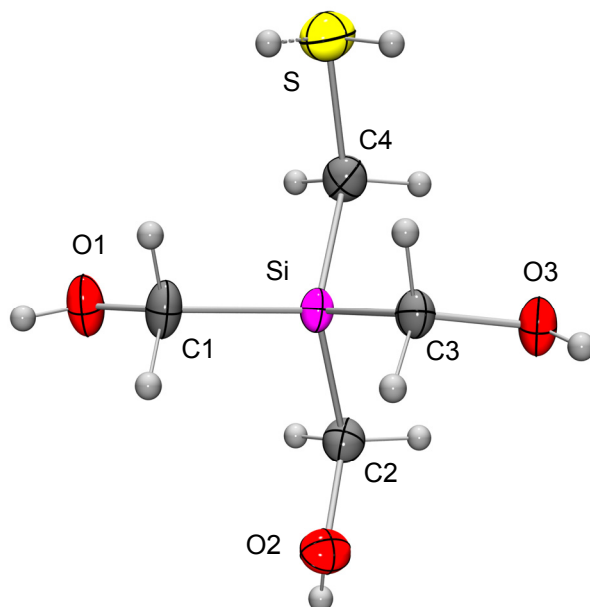


Abb. 15. Molekülstruktur von **55** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelte Linie beschreibt den zweiten fehlgeordneten Molekülteil (50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8830(14), Si–C2 1.8867(14), Si–C3 1.8801(14), Si–C4 1.8778(14), S–C4 1.8160(15), O1–C1 1.4350(17), O2–C2 1.4460(17), O3–C3 1.4406(15); C1–Si–C2 112.03(7), C1–Si–C3 103.95(6), C1–Si–C4 111.69(7), C2–Si–C3 110.27(6), C2–Si–C4 107.47(7), C3–Si–C4 111.49(6), Si–C1–O1 112.96(9), Si–C2–O2 110.03(9), Si–C3–O3 111.17(9), Si–C4–S 112.46(8).

Die Struktur von **55** ist isostrukturell zu seinem trifunktionellen Derivat Tris(hydroxymethyl)methylsilan (**15**) und weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die drei Si–C-Bindungen der SiCH₂OH-Einheiten sind geringfügig länger (1.8801(14)–1.8867(14) Å) als der Si–C4-Abstand (1.8778(14) Å). Analog zu **15** agieren alle OH-Gruppen gleichzeitig als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, was zu einem dreidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem aus starken O–H···O-Brücken führt (Abbildung 16). Dabei ist jedes Molekül über sechs Wasserstoff-Brücken mit insgesamt fünf Nachbarmolekülen verknüpft, wobei zu einem der Nachbarmoleküle zwei Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet werden. Dieses Molekül unterscheidet sich von den anderen vier Nachbarmolekülen auch durch seine andere räumliche Orientierung (Molekül C, Abbildung 16). Die Mercapto-Gruppen sind (vermutlich aufgrund der fehlgeordneten Positionen der SH-Atome) nicht am Wasserstoff-Brückenbindungssystem beteiligt.

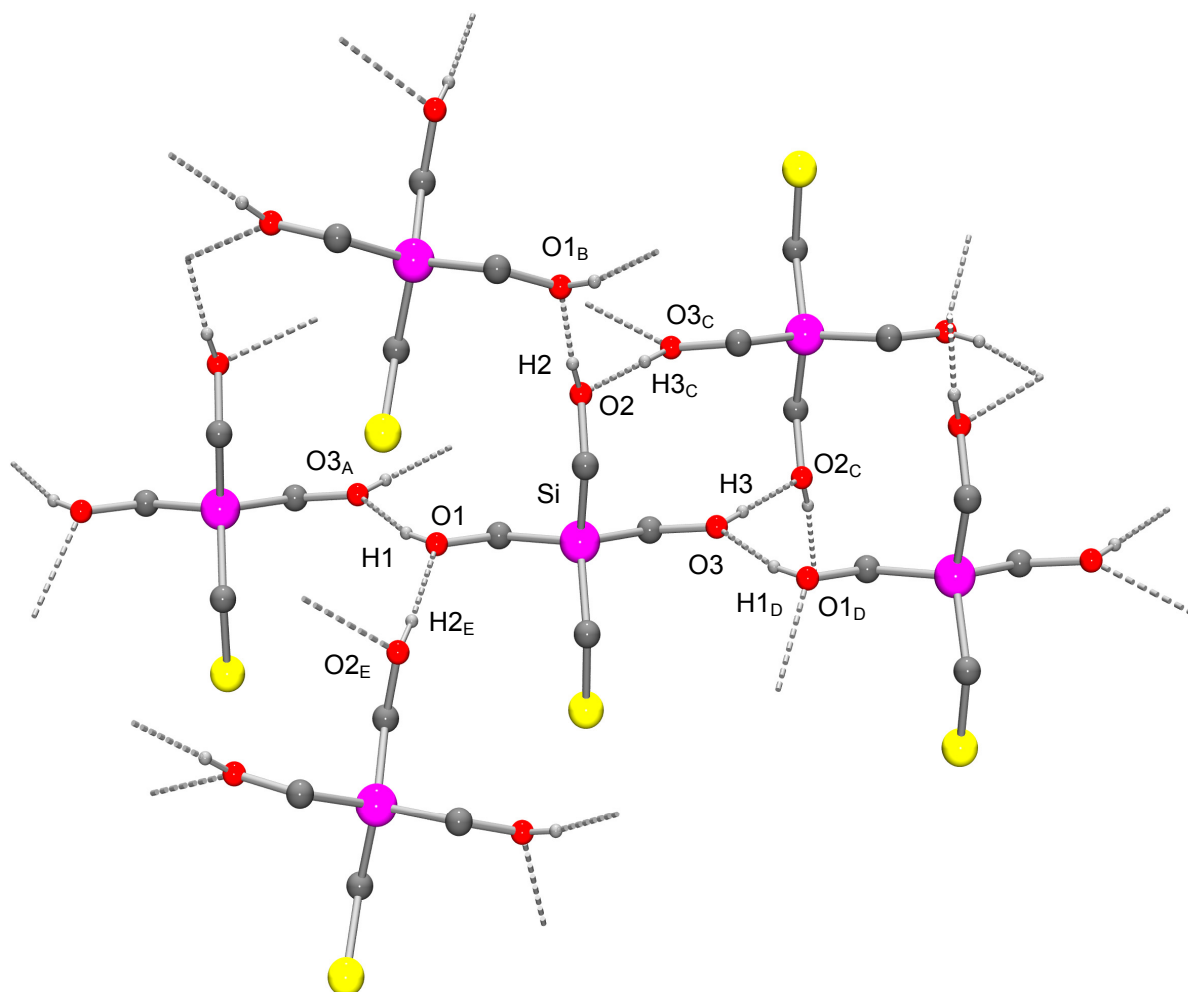


Abb. 16. Dreidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **55**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H \cdots O-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H1 0.80(2), H1 \cdots O3_A 1.95(2), O1 \cdots O3_A 2.7219(16), O1–H1 \cdots O3_A 162(2); O2–H2 0.78(2), H2 \cdots O1_B 1.95(2), O2 \cdots O1_B 2.7282(16), O2–H2 \cdots O1_B 175(2); O3–H3 0.79(2), H3–O2_C 1.98(2), O3 \cdots O2_C 2.7636(16), O3–H3 \cdots O2_C 175.6(18).⁷¹

5.10 Kristallstrukturanalyse von 4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)-phenylboronsäure (**58**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Verbindung **58** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem halben Mol-Äquivalent Aceton und liegt daher als Solvat **58**·0.5(CH₃)₂CO vor. Die Molekülstruktur von **58** im Kristall von **58**·0.5(CH₃)₂CO ist in Abbildung 17 gezeigt.

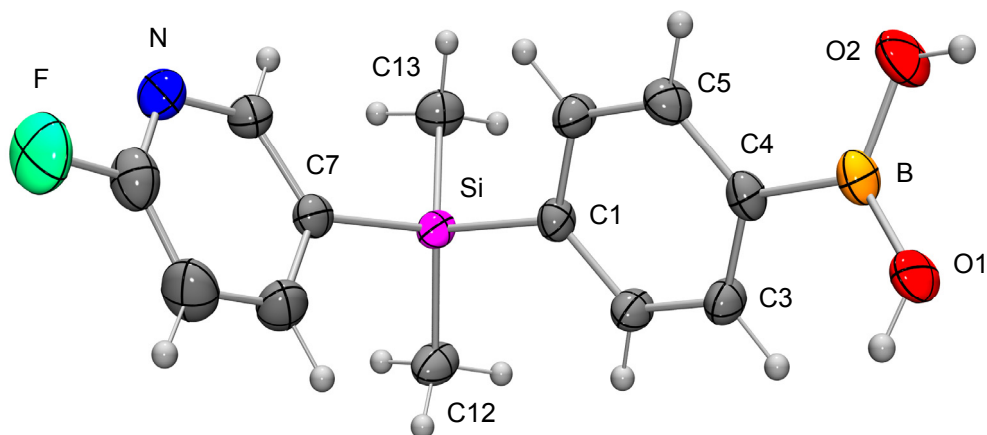


Abb. 17. Molekülstruktur von **58** im Kristall von **58**·0.5(CH₃)₂CO mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8804(14), Si–C7 1.8894(16), Si–C12 1.8615(17), Si–C13 1.8711(17), O1–B 1.364(2), O2–B 1.352(2), C4–B 1.580(2); C1–Si–C7 104.57(6), C1–Si–C12 110.45(7), C1–Si–C13 109.40(7), C7–Si–C12 110.36(8), C7–Si–C13 109.97(8), C12–Si–C13 111.84(8), O1–B–O2 119.96(14), O1–B–C4 123.09(14), O2–B–C4 116.95(15), O1–B–C4–C3 30.5(2), O2–B–C4–C5 30.3(2).

Die Struktur weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die CBO₂-Ebene ist nicht coplanar zum benachbarten Phenyl-Ring angeordnet, sondern um 30.3(2)° bzw. 30.5(2)° um die C4–B-Bindung verdreht. Mit einer Länge von 1.580(2) Å ist diese C–B-Bindung deutlich länger als die O–B-Bindungen (1.352(2) Å und 1.364(2) Å).

Analog zu bekannten Arylboronsäuren³⁵ bildet **58** im Kristall dimere Einheiten aus, welche über O–H···O-Wasserstoff-Brücken miteinander verknüpft sind (Abbildung 18). Zusätzlich existieren intermolekulare O–H···N-Wasserstoff-Brücken zwischen den B(OH)₂-Gruppen und den Pyridyl-Stickstoff-Atomen,^{43,75} wodurch die dimeren Einheiten zu einem zweidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem in Form gewellter Schichten verknüpft werden (Abbildung 19).

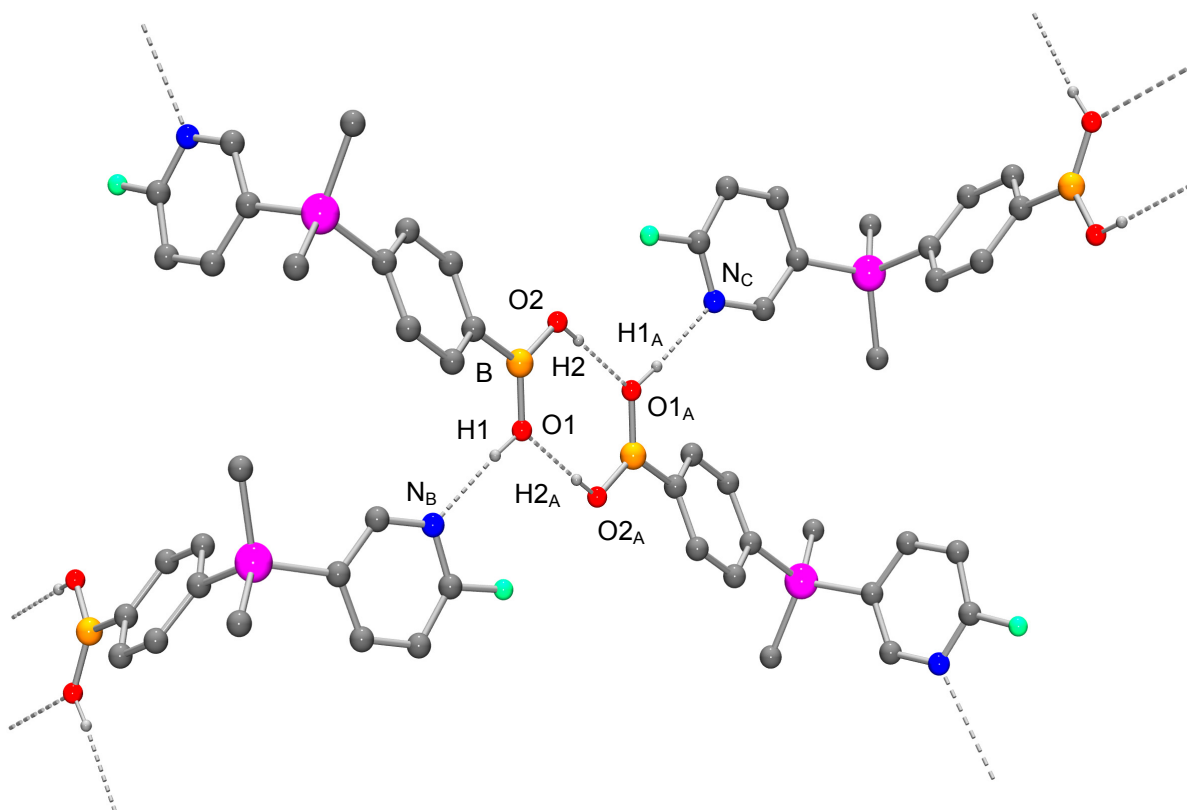


Abb. 18. Zweidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von $58 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H \cdots O- und O–H \cdots N-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H1 0.83(3), H1 \cdots N_B 2.00(3), O1 \cdots N_B 2.820(2), O1–H1 \cdots N_B 174(2); O2–H2 0.80(3), H2 \cdots O1_A 1.97(3), O2 \cdots O1_A 2.7628(18), O2–H2 \cdots O1_A 174(3).⁷¹

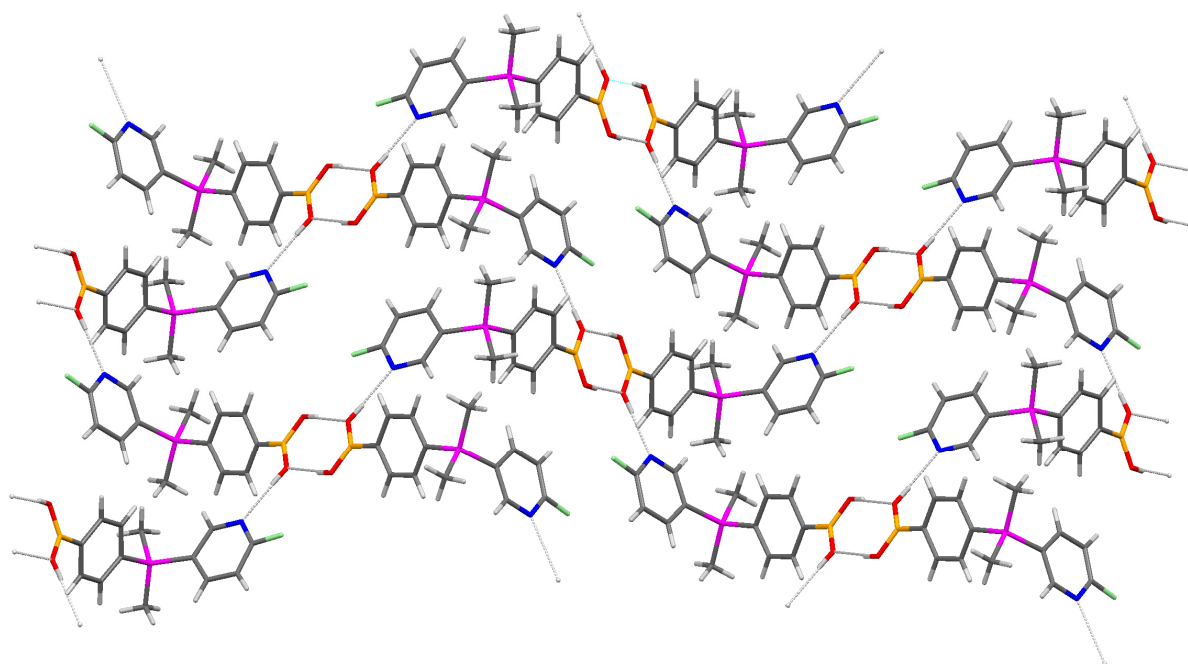


Abb. 19. Zweidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von $58 \cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

5.11 Kristallstrukturanalyse von 4-((2-Chlor-5-pyridyl)dimethylsilyl)-phenylboronsäure (**59**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Verbindung **59** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Molekülstruktur von **59** im Kristall ist in Abbildung 20 gezeigt.

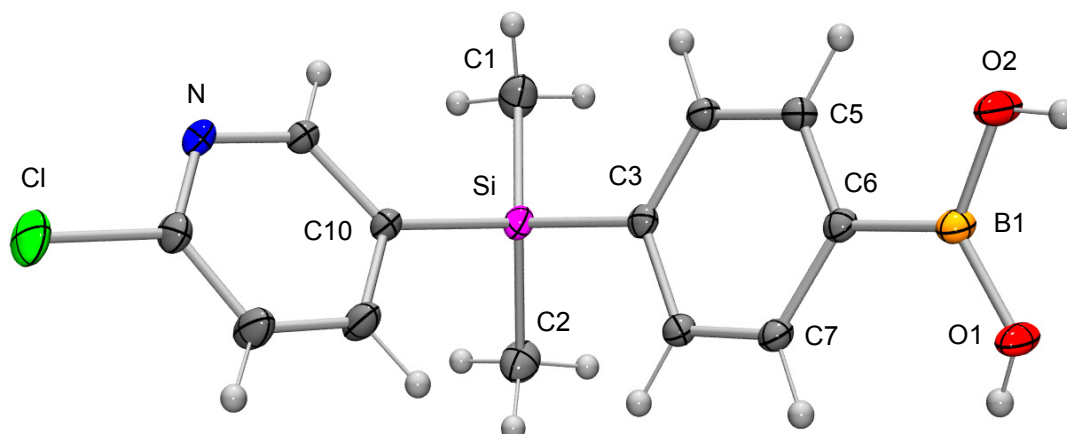


Abb. 20. Molekülstruktur von **59** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8614(12), Si–C2 1.8729(12), Si–C3 1.8740(10), Si–C10 1.8821(10), O1–B1 1.3655(13), O2–B1 1.3559(13), C6–B1 1.5756(15); C1–Si–C2 112.92(6), C1–Si–C3 111.78(5), C1–Si–C10 109.83(5), C2–Si–C3 108.05(5), C2–Si–C10 105.91(5), C3–Si–C10 108.09(4), O1–B1–O2 119.14(9), O1–B1–C6 123.14(9), O2–B1–C6 117.72(9), O1–B1–C6–C7 15.84(16), O2–B1–C6–C5 14.26(16).

Die Struktur weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die CBO_2 -Ebene ist nicht coplanar zum benachbarten Phenyl-Ring angeordnet, sondern um $14.26(16)^\circ$ bzw. 15.84° um die C–B-Bindung verdreht. Mit einer Länge von $1.5756(15)$ Å ist diese Bindung deutlich länger als die O–B-Bindungen ($1.3559(13)$ Å und $1.3655(13)$ Å).

Analog zu bekannten Arylboronsäuren³⁵ bildet **59** im Kristall dimere Einheiten aus, welche über O–H \cdots O-Wasserstoff-Brücken miteinander verknüpft sind (Abbildung 21). Zusätzlich liegen intermolekulare O–H \cdots N-Wasserstoff-Brücken zwischen den $B(OH)_2$ -Gruppen und den Pyridyl-Stickstoff-Atomen vor,^{43,75} wodurch die dimeren Einheiten zu einem zweidimensionalen Wasserstoff-Brückenbindungssystem in Form gewellter Schichten verknüpft werden (vgl. auch Abbildung 19 im Abschnitt 5.10).

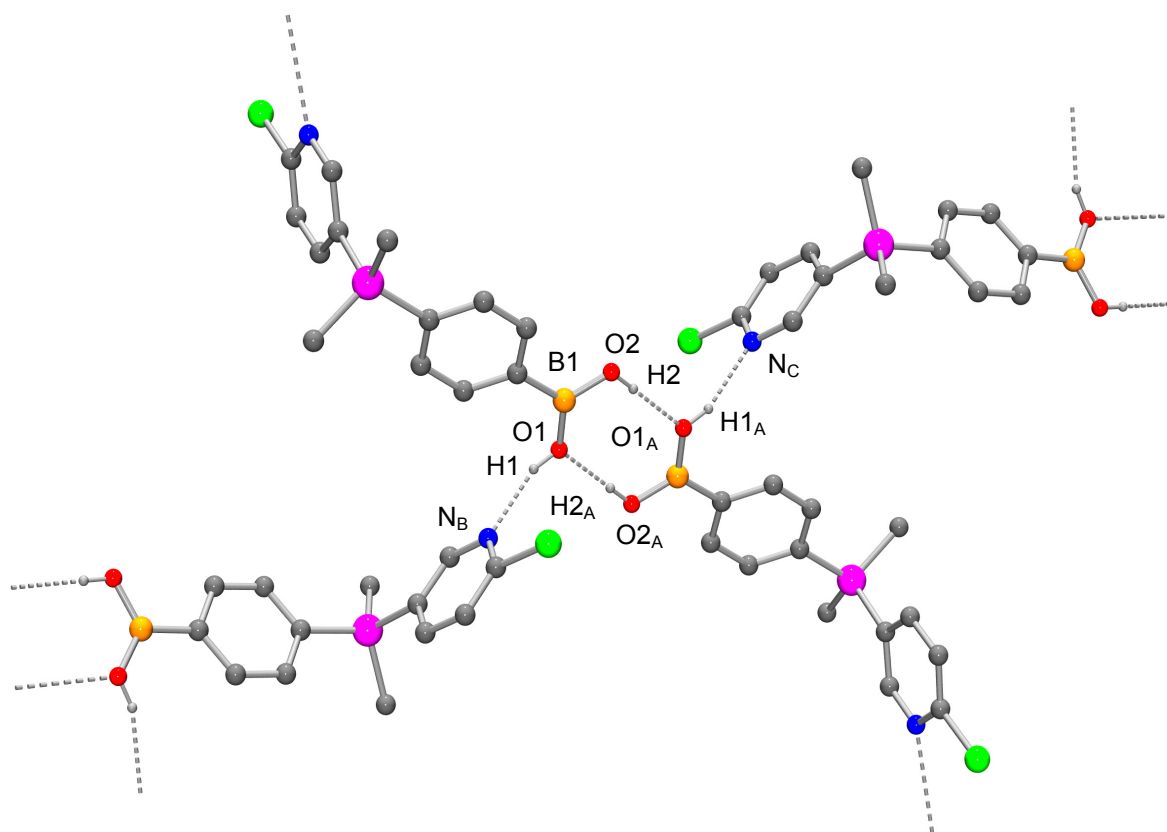


Abb. 21. Zweidimensionales Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **59**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H···O- und O–H···N-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H1 0.809(19), H1···N_B 2.019(19), O1···N_B 2.7962(13), O1–H1···N_B 160.9(18); O2–H2 0.79(2), H2···O1_A 1.94(2), O2···O1_A 2.7314(12), O2–H2···O1_A 178(2).⁷¹

5.12 Kristallstrukturanalyse von Bis[μ_4 -{2-(hydroxymethyl- κO : κO)-2-methyl-2-sila-1,3-propandiolato(3-)- κO : κO : κO , $\kappa O'$: κO }]decakis-(ethanolato)tetratitan(IV) (**72**)

Aus einer Lösung von 3.20 g **72** in 5 ml Diethylether konnten durch Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 24 h für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Aufgrund des schlechten Streuvermögens der Kristalle und der großen thermischen Auslenkung der Ethoxygruppen (auch bei einer Messtemperatur von 100(2) K) konnten leider nur unzufriedenstellende kristallographische Datensätze erhalten werden. Durch weitere Kristallisationsversuche und mehrere Datensammlungen konnten die Befunde lediglich reproduziert werden, ohne die Qualität der gewonnenen Resultate zu verbessern. Um die Aussagefähigkeit der vorhandenen Daten für die Atome und Bindungen im zentralen Kern des Moleküls, der $(\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{-}\mu_3\text{-O})(\text{CH}_2\text{-}\mu\text{-O})_2\text{Ti}_4\text{O}_{10})$ -Einheit, zu optimieren, wurden die

Kohlenstoff-Atome der Ethanolato-Liganden lediglich isotrop verfeinert und sollen im Folgenden nicht weiter diskutiert werden.

Verbindung **72** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen, von denen eines (Molekül II) eine fehlgeordnete Molekülstruktur aufweist, welche in diesem Abschnitt nicht weiter diskutiert werden soll (die vollständigen Informationen sind dem Anhang A zu entnehmen). Die Molekülstruktur von Molekül I im Kristall von **72** ist in Abbildung 22 gezeigt. Aufgrund eines Symmetriezentrums enthält die asymmetrische Einheit nur eine „Hälfte“ des jeweiligen Moleküls.

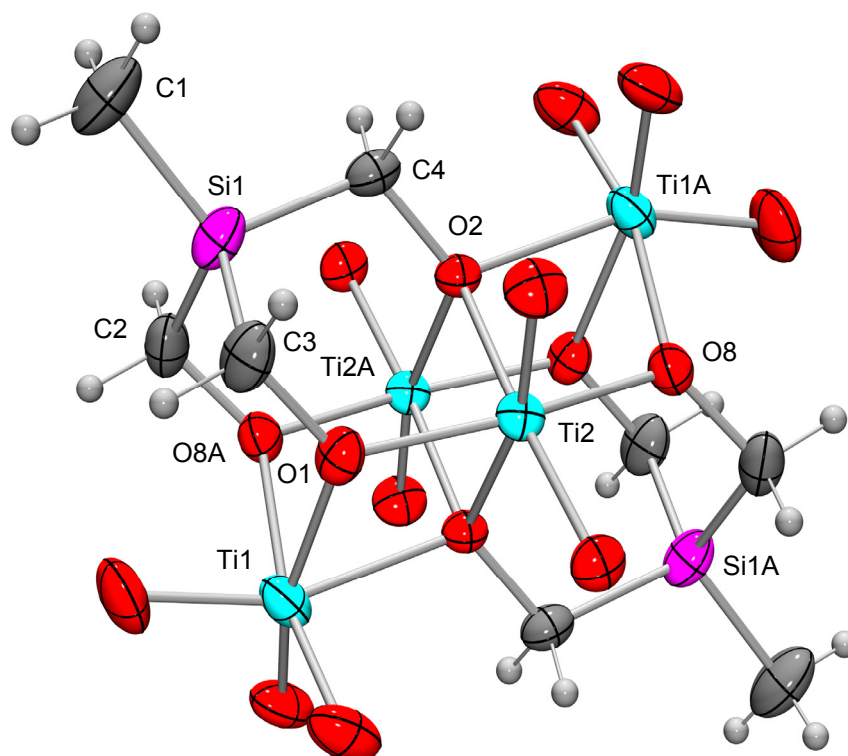


Abb. 22. Molekülstruktur von Molekül I im Kristall von **72** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Ethyl-Gruppen nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.871(5), Si1–C2 1.876(5), Si1–C3 1.874(5), Si1–C4 1.883(5), O1–C3 1.447(5), O2–C4 1.462(5), O8A–C2 1.457(6), Ti1–O1 2.142(3), Ti1–O8A 2.090(3), Ti1A–O2 2.180(3), Ti2–O1 1.960(3), Ti2–O2 2.208(3), Ti2–O8 1.982(3); C1–Si1–C2 113.8(3), C1–Si1–C3 113.6(2), C1–Si1–C4 110.0(3), C2–Si1–C3 105.2(2), C2–Si1–C4 107.1(2), C3–Si1–C4 106.6(2), Si1–C2–O8A 107.0(3), Si1–C3–O1 107.3(3), Si1–C4–O2 112.4(3), Ti1–O1–Ti2 108.64(13), Ti1–O1–C3 121.3(3), Ti2–O1–C3 123.5(3), Ti1A–O2–Ti2 98.70(11), Ti1A–O2–Ti2A 100.68(11), Ti1A–O2–C4 115.8(2), Ti2–O2–Ti2A 104.24(11), Ti2–O2–C4 117.0(2), Ti2A–O2–C4 117.6(2).

Verbindung **72** besitzt eine käfigartige Struktur, in welcher zwei Moleküle des dreifach deprotonierten Tris(hydroxymethyl)methylsilans (**15**) als tripodale, verbrückende Liganden vier Titan-Atome koordinieren. Im Kern befindet sich ein achtgliedriger, sesselförmig angeordneter Ring mit einer alternierender Besetzung aus Titan- und Sauerstoff-Atomen,

wobei sich die Atome Ti2 und Ti2A in der Ebene des „Sessels“ befinden, während die Atome Ti1 und Ti1A an den Spitzen des „Sessels“, d. h. ober- bzw. unterhalb dieser Ebene lokalisiert sind. Alle Titan-Atome sind dabei verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben. Alle verbrückenden Sauerstoff-Atome (vier μ -O- und zwei μ_3 -O-Atome) sind Bestandteil der beiden tridentaten Liganden, von denen einer den zentralen Ti₄O₆-Kern oberhalb und der andere unterhalb umspannt. Dabei sind die vier μ -Sauerstoff-Atome Bestandteil des zentralen Rings (zwei Atome auf jeder Seite), während die μ_3 -Sauerstoff-Atome sich genau ober- bzw. unterhalb der Ebene des „Sessels“ befinden. Man kann zudem zwei Arten von Titan-Atomen unterscheiden: Zwei der vier Titan-Atome (Ti1, Ti1A) sind an drei terminale Ethoxy-Gruppen gebunden und zeigen jeweils nur eine Wechselwirkung mit den μ_3 -Sauerstoff-Atomen der siliciumhaltigen Liganden. Die anderen beiden Titan-Atome (Ti2, Ti2A) bilden je eine Bindung zu beiden μ_3 -Sauerstoff-Atomen und besitzen nur zwei terminale Ethanolato-Liganden. Somit ist die Struktur in ihrer Gesamtanordnung sehr gut mit dem ähnlichen Titan-Komplex (MeC(CH₂- μ_3 -O)(CH₂- μ -O)₂)₂Ti₄(OCH(CH₃)₂)₁₀ vergleichbar, welcher das Kohlenstoff-Analogon von **15** als Liganden enthält.⁵⁴

Die Silicium-Atome von **72** sind annähernd tetraedrisch koordiniert, wobei in beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen die Si–C-Bindungslängen (1.871(5)–1.886(6) Å) geringfügig länger sind als die analogen Bindungen im freien Liganden **15** (1.8612(10)–1.8792(10) Å). Durch die Koordination an die Titan-Atome sind die Si–C– μ -O-Winkel mit 106.0(4)–107.3(3)° deutlich kleiner als die Si–C– μ_3 -O-Winkel (112.4(3)° und 112.9(3)°) und ebenfalls kleiner als die Si–C–O-Winkel in der Struktur des freien Liganden **15** (112.29(6)–112.37(6)°).

Die Ti–O-Bindungslängen stimmen gut mit den analogen Bindungen in vergleichbaren Komplexen⁵⁴ überein und bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion.

5.13 Kristallstrukturanalyse von Tris(iodmethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**81**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die Molekülstruktur von **81** im Kristall ist in Abbildung 23 gezeigt.

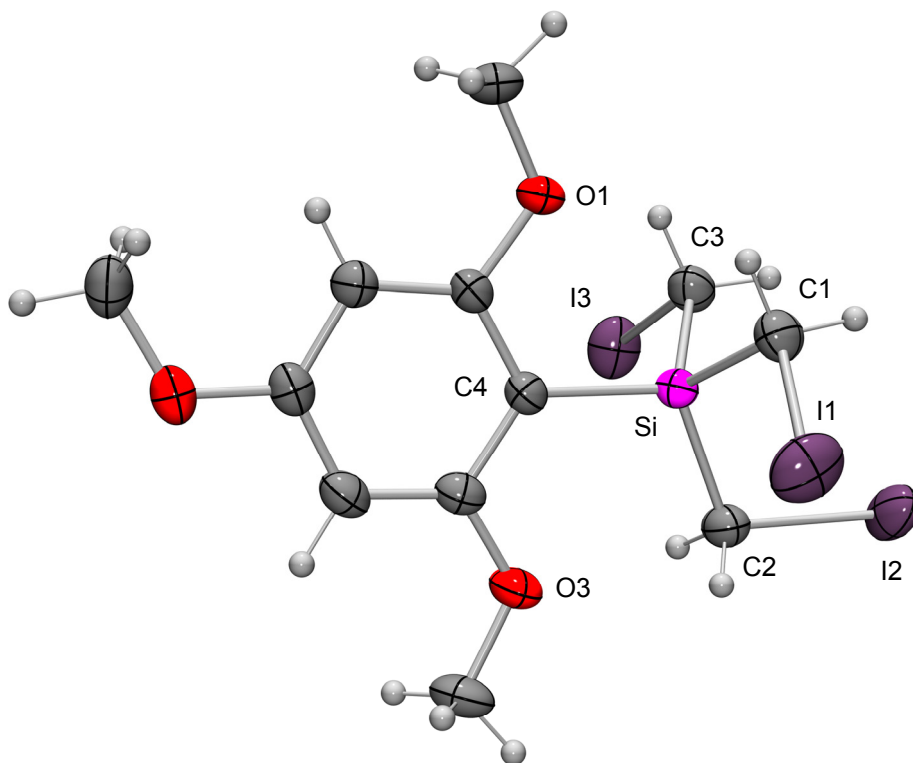


Abb. 23. Molekülstruktur von **81** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.871(4), Si–C2 1.872(4), Si–C3 1.885(4), Si–C4 1.874(4), I1–C1 2.152(4), I2–C2 2.166(4), I3–C3 2.147(4), Si···O1 2.906, Si···O3 3.048; C1–Si–C2 109.4(2), C1–Si–C3 105.54(19), C1–Si–C4 110.14(19), C2–Si–C3 107.52(19), C2–Si–C4 112.57(17), C3–Si–C4 111.42(18), Si–C1–I1 111.8(2), Si–C2–I2 110.31(19), Si–C3–I3 111.12(19).

Die Struktur weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die Bindungslängen und -winkel um das Silicium-Zentrum stimmen gut mit ähnlichen aus der Literatur bekannten Silanen überein.^{3g,17b–d,72} Die übrigen C–C-, C–O- und C–I-Bindungslängen der jeweiligen Liganden des Silicium-Atoms stimmen ebenfalls gut mit bekannten Literaturwerten⁷³ überein und bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion. Auffallend sind die kurzen intramolekularen Abstände zwischen dem Silicium-Atom und den Sauerstoff-Atomen der *ortho*-Methoxygruppen. Die Si···O-Abstände sind beide kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium (2.1 Å) und Sauerstoff (1.5 Å), jedoch signifikant länger als eine typische kovalente Si–O-Bindung (1.64 Å)⁷⁴ eines tetraedrisch koordinierten Silicium-Atoms. Dabei ist der Si···O1-Abstand (2.906 Å) geringfügig kürzer als der analoge Si···O3-Abstand (3.048 Å).

5.14 Kristallstrukturanalyse von 1,1-Bis(phthalimidomethyl)-1-silacyclopentan (91)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **91** im Kristall ist in Abbildung 24 gezeigt.

Der Silacyclopentan-Ring liegt in einer Halbsessel-Konformation mit einem relativ kleinen C1–Si–C4-Winkel ($95.16(6)^\circ$) vor, wodurch die tetraedrische Koordination des Siliciums eine deutliche Verzerrung aufweist. Hierbei sind die Si–C(N)-Bindungen etwas länger ($1.8936(12) \text{ \AA}$ und $1.9121(12) \text{ \AA}$) als die Si–C(C)-Bindungen ($1.8776(13) \text{ \AA}$ und $1.8898(13) \text{ \AA}$) und ähneln somit analogen Bindungen in bekannten (Phthalimidomethyl)silanen.⁷⁶ Die übrigen C–C-, C–N- und C–O-Bindungslängen der jeweiligen Liganden des Silicium-Atoms stimmen gut mit bekannten Literaturwerten⁷³ überein und bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion.

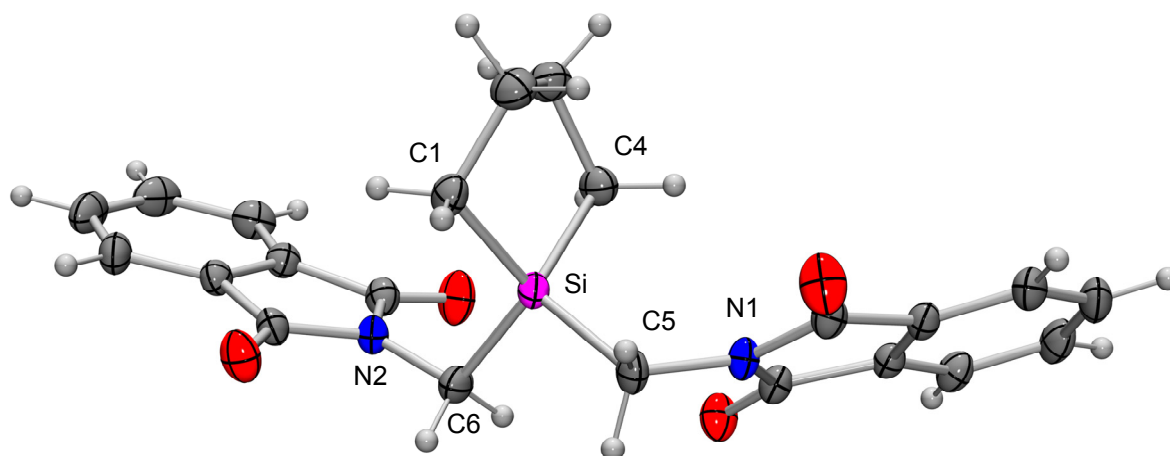


Abb. 24. Molekülstruktur von **91** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si–C1 $1.8776(13)$, Si–C4 $1.8898(13)$, Si–C5 $1.9121(12)$, Si–C6 $1.8936(12)$, N1–C5 $1.4608(13)$, N2–C6 $1.4650(14)$; C1–Si–C4 $95.16(6)$, C1–Si–C5 $112.32(6)$, C1–Si–C6 $114.19(5)$, C4–Si–C5 $112.88(5)$, C4–Si–C6 $114.16(6)$, C5–Si–C6 $107.89(5)$, Si–C5–N1 $114.72(8)$, Si–C6–N2 $113.17(8)$.

5.15 Kristallstrukturanalyse von 1-(Aminomethyl)-1-(chloromethyl)-1-silacyclopentan-hydrochlorid ($100 \cdot \text{HCl}$)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur des Kations im Kristall von $100 \cdot \text{HCl}$ ist in Abbildung 25 gezeigt.

Der Silacyclopentan-Ring liegt in einer Halbsessel-Konformation mit einem relativ kleinen C1–Si–C4-Winkel ($96.50(8)^\circ$) vor, wodurch die tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms eine deutliche Verzerrung aufweist.

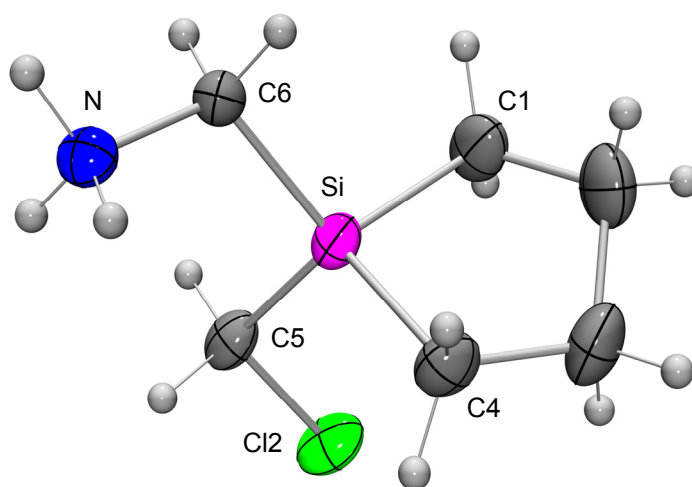


Abb. 25. Struktur des Kations im Kristall von $100 \cdot \text{HCl}$ mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8800(16), Si–C4 1.8747(16), Si–C5 1.8843(18), Si–C6 1.8941(16), Cl2–C5 1.8105(15), N–C6 1.4918(18); C1–Si–C4 $96.50(8)$, C1–Si–C5 $114.29(8)$, C1–Si–C6 $109.59(8)$, C4–Si–C5 $114.78(8)$, C4–Si–C6 $112.87(7)$, C5–Si–C6 $108.44(7)$, Si–C5–Cl2 $110.16(8)$, Si–C6–N $116.97(10)$.

Das Wasserstoff-Brückenbindungssystem von $100 \cdot \text{HCl}$ ist in Abbildung 26 gezeigt. Die Kationen sind hierbei über Wasserstoff-Brücken mit den Chlorid-Anionen verknüpft. Jedes Anion geht dabei mit drei Kationen jeweils eine Wasserstoff-Brückenbindung ein, wobei die drei NH-Funktionen der Ammonium-Gruppe als Protonen-Donatoren agieren. Dadurch kommt es zur Bildung von unendlichen Ketten entlang des Basisvektors $[1\ 0\ 0]$.

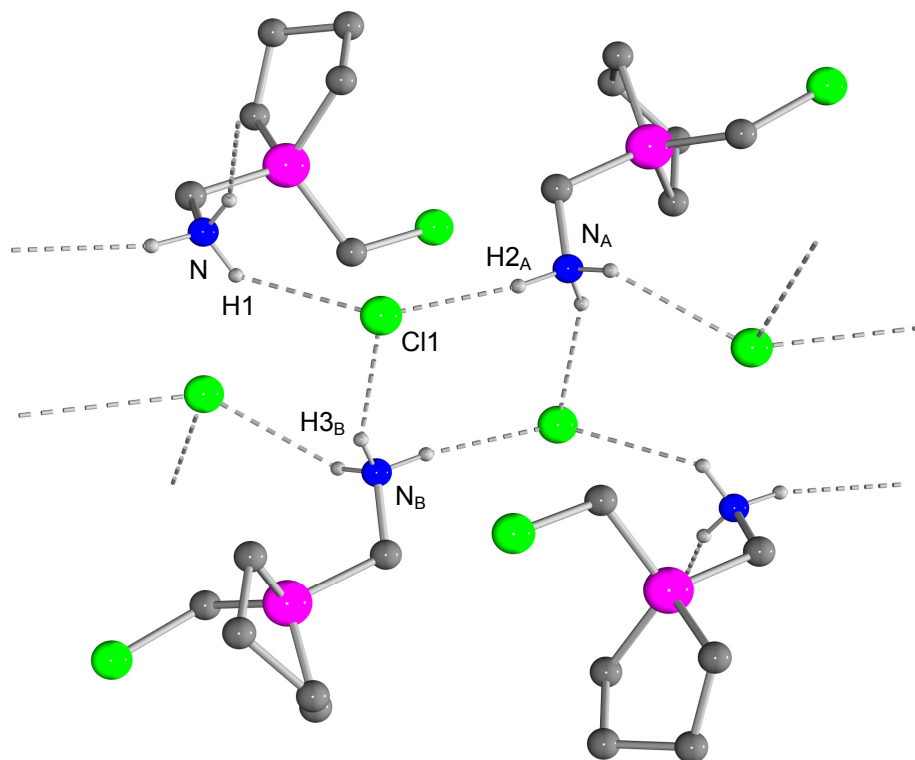


Abb. 26. Wasserstoff-Brückenbindungssystem im Kristall von **100**·HCl. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare N–H···Cl-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N–H1 0.89(2), H1···Cl1 2.54(2), N···Cl1 3.2325(15), N–H···Cl1 135(2); N_A–H2_A 0.92(2), H2_A···Cl1 2.25(2), N_A···Cl1 3.1497(15), N_A–H2_A···Cl1 165.7(19); N_B–H3_B 0.86(2), H3_B···Cl1 2.44(3), N_B···Cl1 3.2138(14), N_B–H3_B···Cl1 151.5(19).⁷¹

5.16 Kristallstrukturanalyse von (2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)silan (**120**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Verbindung **120** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer fehlgeordneten Molekülstruktur. Die Fehlordnung, die sich im Boryl-Rest findet, soll in diesem Abschnitt nicht weiter diskutiert werden (die vollständigen Informationen sind dem Anhang A zu entnehmen). Die Molekülstruktur von **120** (Besetzung 68.4(4)%) im Kristall ist in Abbildung 27 gezeigt.

Die Struktur weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die zwei Si–C-Bindungen zu den aromatischen Substituenten sind etwas länger (1.8877(17) und 1.8897(14) Å) als die entsprechenden Bindungen zu den Methylgruppen (1.8609(19) und 1.8718(18) Å). Der 1,3,2-Dioxaborolan-Ring liegt in einer Halbsessel-Konformation mit einem O1–B–O2-Winkel von 116.2(3)° vor, wodurch die trigonal-planare Koordination des

Bor-Atoms eine geringe Verzerrung aufweist. Die übrigen Bindungslängen der jeweiligen Liganden des Silicium-Atoms stimmen gut mit bekannten Literaturwerten⁷³ überein und bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion.

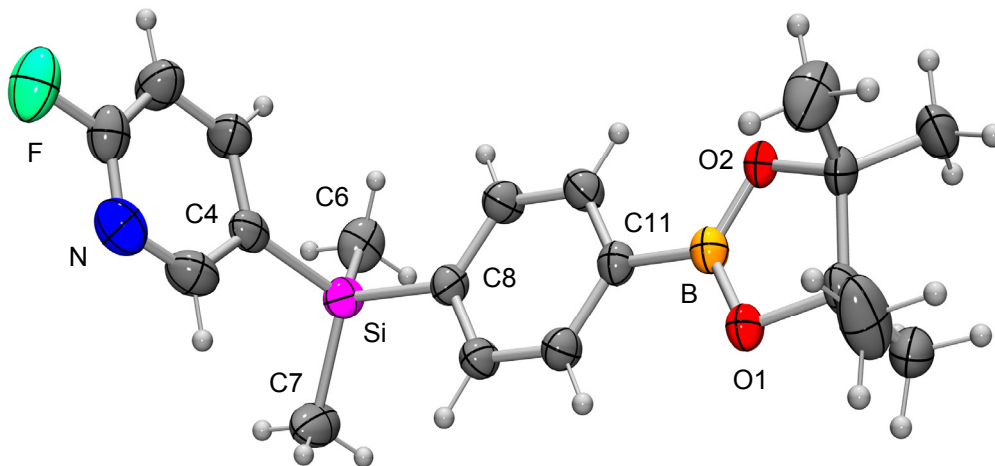


Abb. 27. Molekülstruktur von **120** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der fehlgeordnete Molekülteil mit der geringeren Besetzung (31.6(4)%; B-Teil) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C4 1.8877(17), Si–C6 1.8609(19), Si–C7 1.8718(18), Si–C8 1.8897(14), O1–B 1.386(4), O2–B 1.341(9), C11–B 1.562(2); C4–Si–C6 108.32(8), C4–Si–C7 109.99(9), C4–Si–C8 108.21(6), C6–Si–C7 111.57(10), C6–Si–C8 109.38(8), C7–Si–C8 109.31(7), O1–B–O2 116.2(3), O1–B–C11 121.77(17), O2–B–C11 122.0(3).

5.17 Kristallstrukturanalyse von (4-Bromphenyl)(2-chlor-5-pyridyl)dimethylsilan (**122**)

Aus einer siedenden Lösung von 1.23 g **122** in 12 ml *n*-Hexan konnten durch langsames Abkühlen auf 20 °C innerhalb 48 h für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Verbindung **122** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer fehlgeordneten Molekülstruktur. Die Fehlordnung, die sich im (2-Chlor-5-pyridyl)-Rest findet, soll in diesem Abschnitt nicht weiter diskutiert werden (die vollständigen Informationen sind dem Anhang A zu entnehmen). Die Molekülstruktur von **122** (Besetzung 94.9(1)%) ist in Abbildung 28 gezeigt.

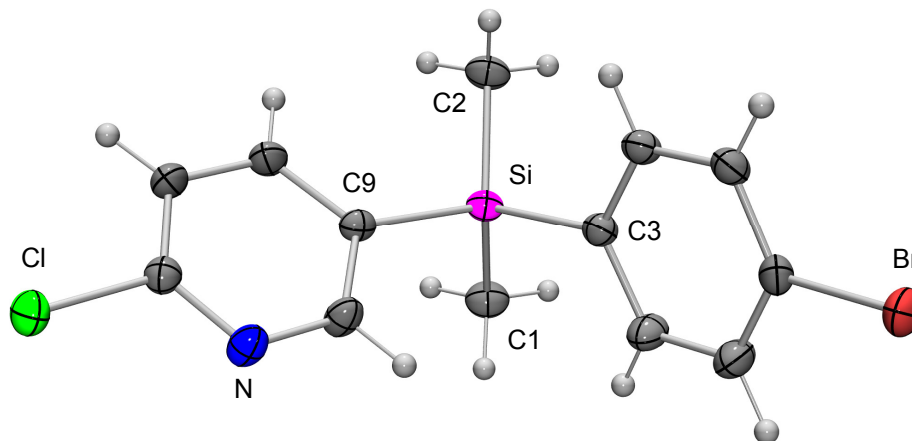


Abb. 28. Molekülstruktur von **122** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird der fehlgeordnete Molekülteil mit der geringeren Besetzung (5.3(1)%; B-Teil) nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8890(13), Si–C2 1.8707(11), Si–C3 1.8948(13), Si–C9 1.8969(12); C1–Si–C2 111.41(5), C1–Si–C3 110.65(6), C1–Si–C9 108.37(6), C2–Si–C3 111.08(6), C2–Si–C9 109.06(5), C3–Si–C9 106.08(5).

5.18 Kristallstrukturanalyse von (2-Fluor-5-pyridyl)(4'-hydroxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)dimethylsilan (**125**)

Aus einer Lösung von 185 mg **125** in 15 ml *n*-Hexan/Diethylether (1:2 (v/v)) konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittelgemischs bei 20 °C innerhalb von 2 Tagen für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Verbindung **125** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*. Die Molekülstruktur von **125** im Kristall ist in Abbildung 29 gezeigt.

Die Struktur weist eine annähernd tetraedrische Koordination des Silicium-Atoms auf. Die beiden Ringe der Biphenyl-Einheit sind nicht coplanar zueinander, sondern sind um 33.85(18)° bzw. 33.50(18)° um die C11–C14-Bindung verdreht. Analog zu Verbindung **58** (vgl. Abschnitt 5.10) sind die Moleküle von **125** im Kristall über intermolekulare O–H···N-Wasserstoff-Brücken zwischen den phenolischen OH-Wasserstoff-Atomen und den Pyridyl-Stickstoff-Atomen miteinander verknüpft. Dadurch ergibt sich eine eindimensionale Anordnung in Form langer Zickzackketten (Abbildung 30).

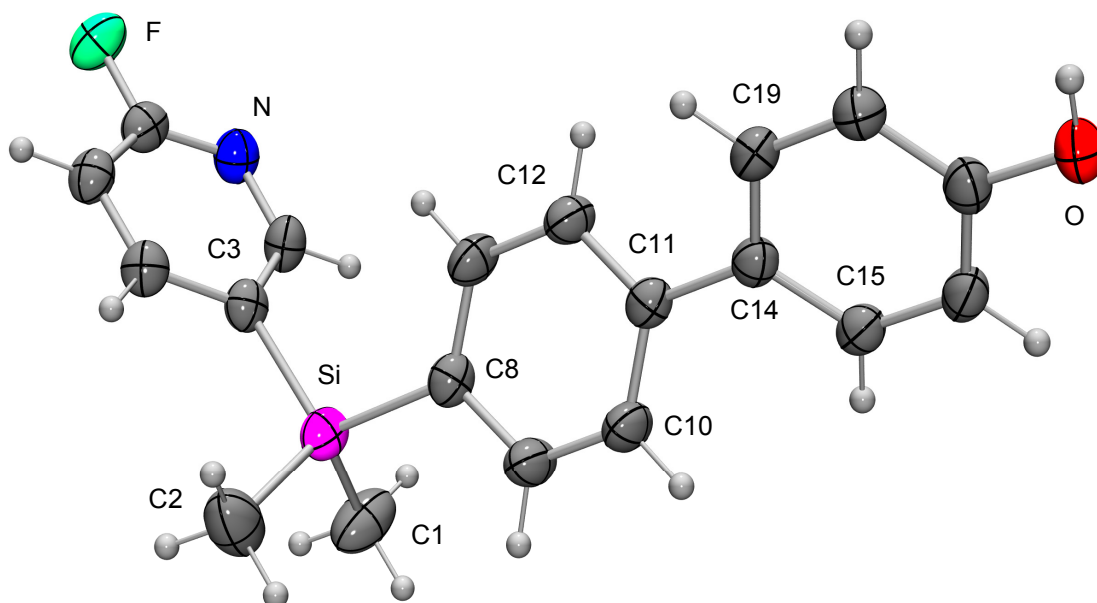


Abb. 29. Molekülstruktur von **125** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si–C1 1.8649(17), Si–C2 1.8722(18), Si–C3 1.8849(13), Si–C8 1.8776(13); C1–Si–C2 110.17(10), C1–Si–C3 109.14(7), C1–Si–C8 110.61(7), C2–Si–C3 109.40(7), C2–Si–C8 108.89(7), C3–Si–C8 108.60(6), C12–C11–C14–C19 33.85(18), C10–C11–C14–C15 33.50(18).

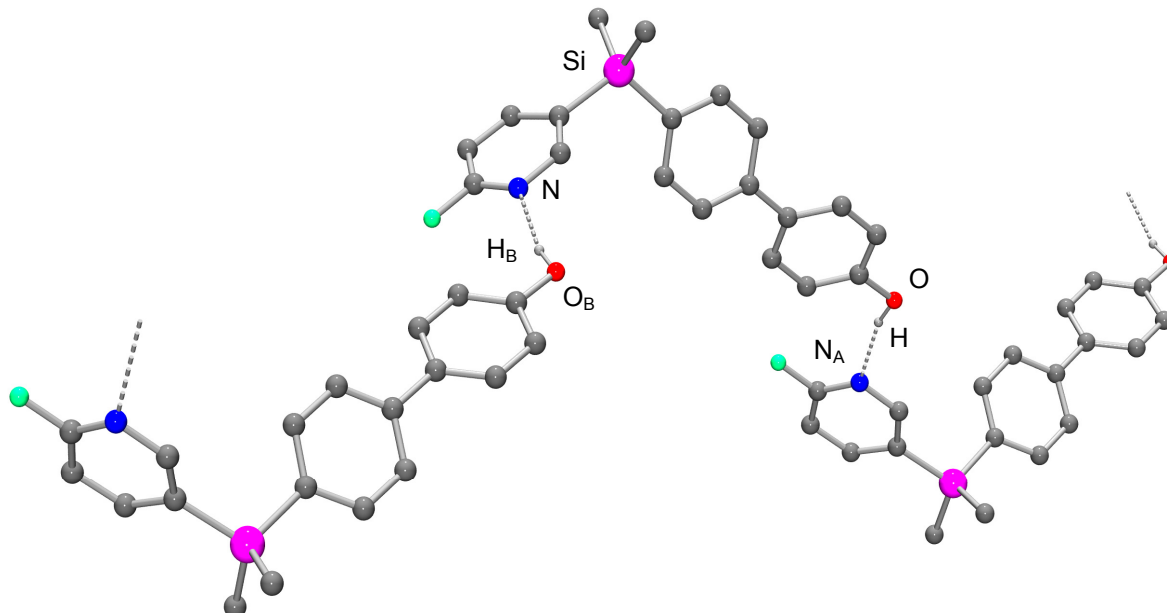


Abb. 30. Eindimensionale Verknüpfung von **125** im Kristall durch Ausbildung von O–H...N-Wasserstoff-Brückenbindungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoff-Brücken beteiligten H-Atome dargestellt. Die gestrichelten Linien beschreiben intermolekulare O–H...N-Wasserstoff-Brückenbindungen. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O–H 0.886(19), H...N_A 2.021(19), O...N_A 2.8855(17); O–H...N_A 165.0(19).⁷¹

6. Zusammenfassung

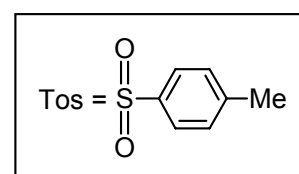
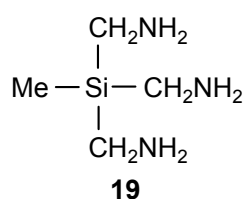
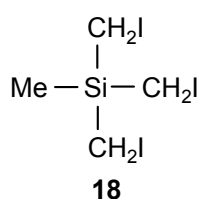
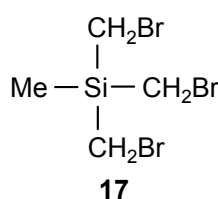
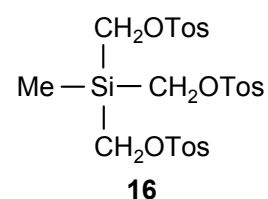
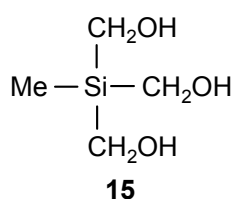
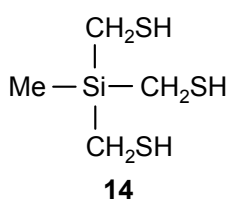
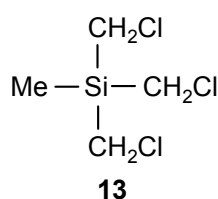
Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese multifunktionaler siliciumhaltiger Synthesebausteine, die sich von (Chlormethyl)silanen ableiten und Verbindungen des allgemeinen Formeltyps $R_{4-n}Si(CH_2X)_n$ ($n = 2-4$; R = organischer Rest; X = funktionelle Gruppe) darstellen. Darüber hinaus wurden funktionalisierte siliciumhaltige Boronsäuren und Epoxide mit einem (2-Halogen-5-pyridyl)silan-Gerüst (Halogen = F, Cl) dargestellt. Die Charakterisierung der Zielverbindungen sowie aller auftretenden Zwischenstufen erfolgte durch NMR-Spektroskopie (1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si) und elementaranalytische Untersuchungen sowie in ausgewählten Fällen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Die in dieser Arbeit beschriebenen multifunktionalen siliciumhaltigen Synthesebausteine sind zur Synthese neuartiger Silicium-Verbindungen, insbesondere Wirkstoffe, von Interesse und können in einigen Fällen auch als siliciumorganische Chelatliganden zur Komplexierung von Übergangsmetallen verwendet werden.

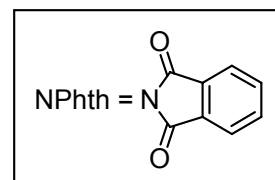
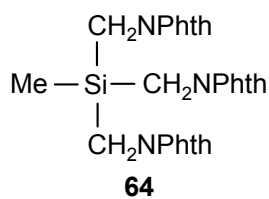
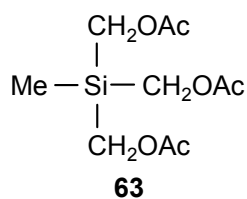
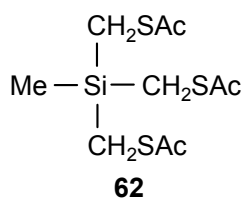
6.1 Derivate von (Chlormethyl)silanen

6.1.1 Trifunktionelle Synthesebausteine

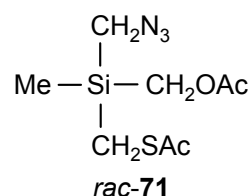
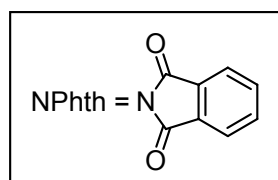
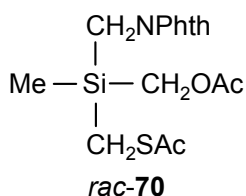
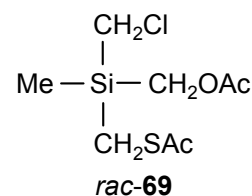
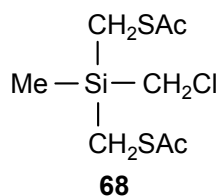
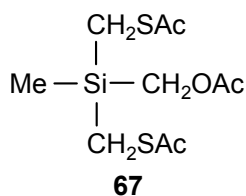
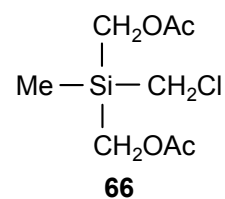
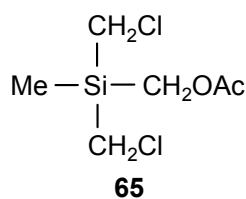
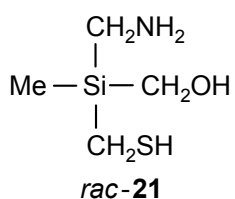
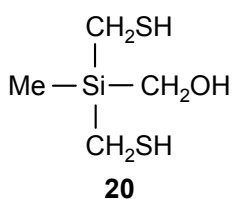
Im Zusammenhang mit der Synthese trifunktioneller siliciumhaltiger Synthesebausteine und siliciumorganischer Chelatliganden wurden Tris(chlormethyl)methylsilan (**13**) und dessen Derivate **14–19** erstmalig synthetisiert (Verbindung **19** konnte nur als Trihydrobromid **19**·3HBr isoliert werden).



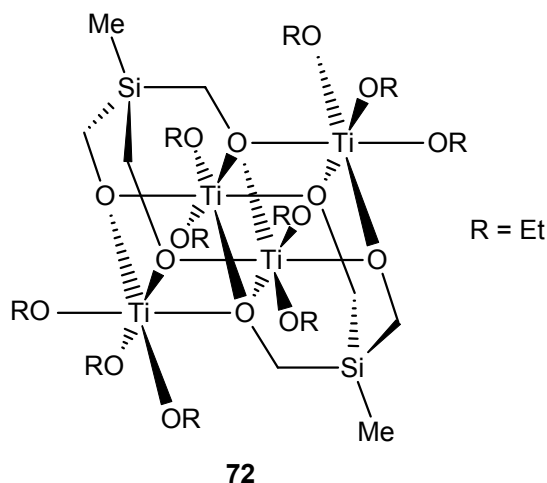
Im Verlauf dieser Synthesen wurden auch die Intermediate **62–64** dargestellt.



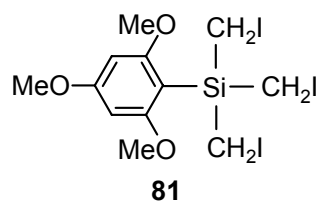
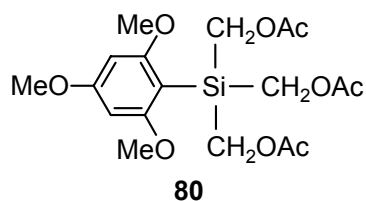
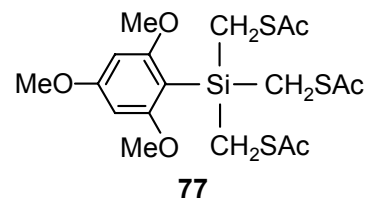
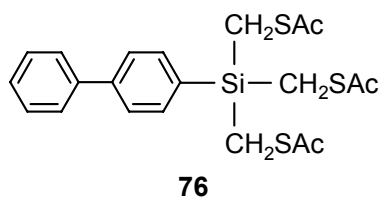
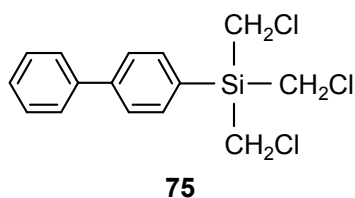
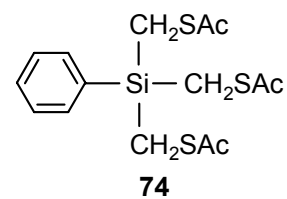
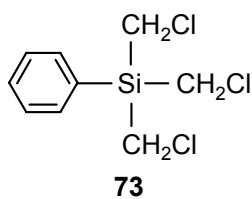
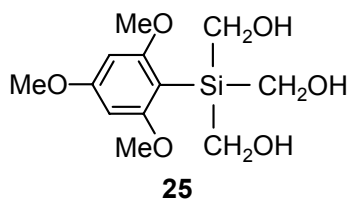
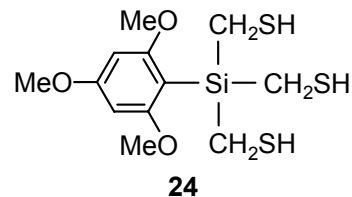
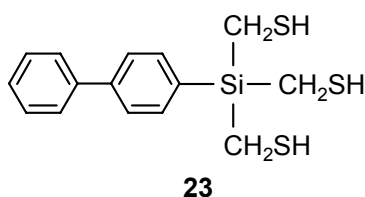
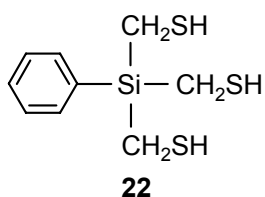
Erste Versuche zur Synthese trifunktioneller und zugleich gemischtfunktionalisierter Silane des allgemeinen Formeltyps $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{X})_2(\text{CH}_2\text{X}')$ oder $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{X}')(\text{CH}_2\text{X}'')$ durch schrittweise Substitution der Chlor-Atome von Verbindung **13** führten zur erstmaligen Darstellung von (Hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)methylsilan (**20**). Im Zuge dieser Synthese sowie der Partialsynthese von *rac*-(Aminomethyl)(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)methylsilan (*rac*-**21**) wurden zusätzlich die gemischtfunktionalisierten Intermediate **65–68**, *rac*-**69**, *rac*-**70** und *rac*-**71** erhalten. Mehrere Methoden zur Einführung und Umwandlung funktioneller Gruppen in den organischen Resten dieser Moleküle in Gegenwart anderer funktioneller Gruppen wurden etabliert.



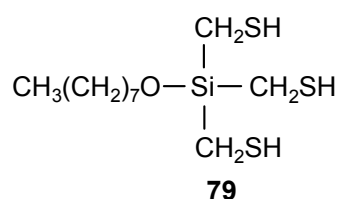
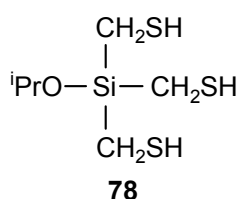
Die Umsetzung von Verbindung **15** mit Tetraethoxytitan(IV) ergab den vierkernigen Titan(IV)-Komplex **72**, wodurch die Anwendbarkeit von Silanen dieses Typs als tripodale Liganden für die Koordination von Übergangsmetallen demonstriert werden konnte.



Die Aryltris(mercaptomethyl)silane **22–24** wurden ausgehend von den jeweiligen Aryltrichlorsilanen erstmalig synthetisiert. Im Zuge dieser Synthesen sowie der Partialsynthese von Tris(hydroxymethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (**25**) wurden auch die bisher nicht literaturbekannten Zwischenstufen **73–77**, **80** und **81** dargestellt.



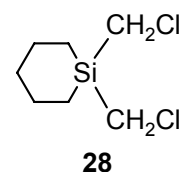
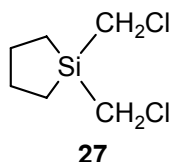
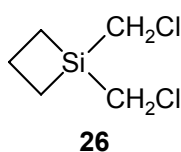
Verbindung **24** stellt ein Silylierungsreagenz dar, mit welchem die $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ -Einheit in andere Moleküle oder auf Oberflächen eingeführt werden kann. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Abspaltung der *Si*-2,4,6-Trimethoxyphenyl-Schutzgruppe von **24** in etherischer Chlorwasserstoff-Lösung bei Anwesenheit verschiedener Alkohole konnten die entsprechenden Alkoxytris(mercaptomethyl)silane **78** und **79** synthetisiert werden. Dieses Potential von **24** zur Silylierung von OH-Funktionen unter Bildung einer Si–O-Bindung wurde auch erfolgreich auf die Immobilisierung der $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ -Einheit auf Kieselgel mittels Si–O–Si-Verknüpfung angewendet, wobei zusätzlich auch eine Immobilisierung über zwei Si–O-Bindungen diskutiert werden kann.



Alle Zielverbindungen und Zwischenstufen wurden durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{15}N (partiell), ^{29}Si) und Elementaranalysen charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität der Verbindungen **15**, **16**, **23**, **24**, **72** und **81** durch Röntgenbeugung an Einkristallen sichergestellt.

6.1.2 Difunktionelle Synthesebausteine

Im Rahmen der Synthese difunktionalisierter Silacycloalkane des allgemeinen Formeltyps $(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2$ ($n = 3-5$; X = funktionelle Gruppe) wurden 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclobutan (**26**), 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclopentan (**27**) und 1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclohexan (**28**) ausgehend von ihren jeweiligen Chlorsilan-Vorstufen und dem Reagenzgemisch Bromchlormethan/*n*-Butyllithium erstmals dargestellt.

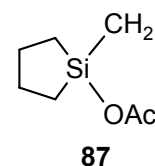
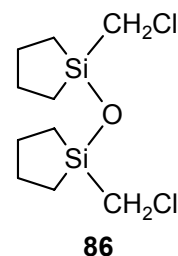
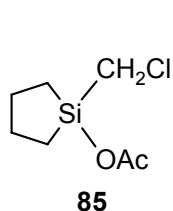
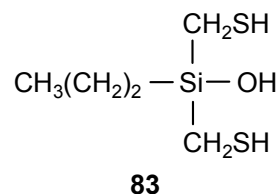
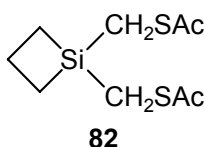
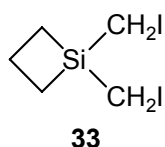


Ausgehend von Verbindung **26** konnte nur das entsprechende Iod-Derivat **33** erfolgreich dargestellt werden. Behandlung von **26** oder **33** mit harten Nucleophilen wie Acetat oder Phthalimid führte dagegen in allen Fällen zu einer Erweiterung oder Öffnung des Silacyclobutan-Rings. Im Zusammenhang mit diesen Versuchen wurden die Acetoxysilane **85**

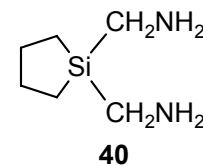
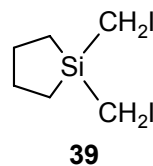
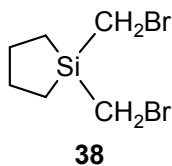
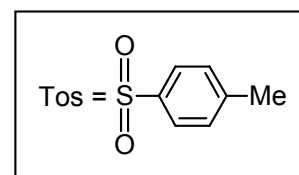
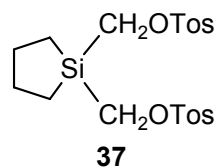
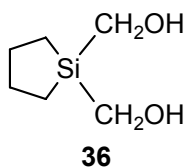
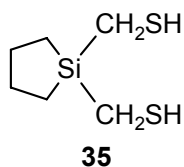
6. Zusammenfassung

und **87**, entstanden durch nucleophilen Angriff des Acetat-Ions am Silicium-Atom unter Ringerweiterung, erhalten. Die wässrige Aufarbeitung von **85** ergab das Disiloxan **86**.

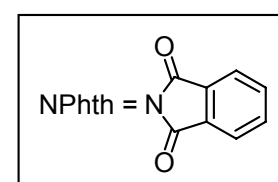
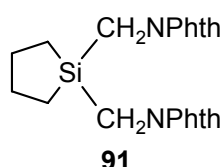
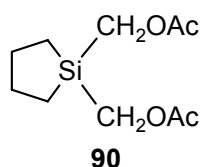
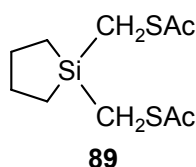
Durch Umsetzung von **26** mit dem weicheren Nucleophil Thioacetat konnte zwar das (Acetylthiomethyl)-Derivat **82** erhalten werden, jedoch führte die versuchte Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid – gefolgt durch saure Hydrolyse – zu einer Öffnung des Silacyclobutan-Rings, wodurch das Propylsilanol **83** entstand.



Verbindung **27** wurde als Ausgangssubstanz für die erstmalige Synthese der Verbindungen **35–39** verwendet. Die Versuche zur Synthese des Bis(aminomethyl)-Derivats **40** führten in allen Fällen zu einer Spaltung der Si–C-Bindungen unter Freisetzung von Methylamin.

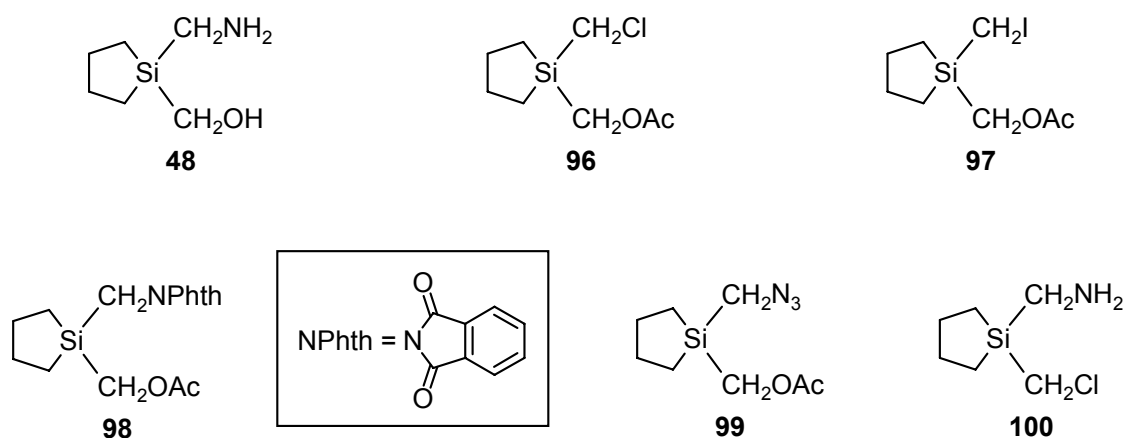


Im Zuge dieser Synthesen wurden auch die Verbindungen **89–91** erstmals dargestellt.

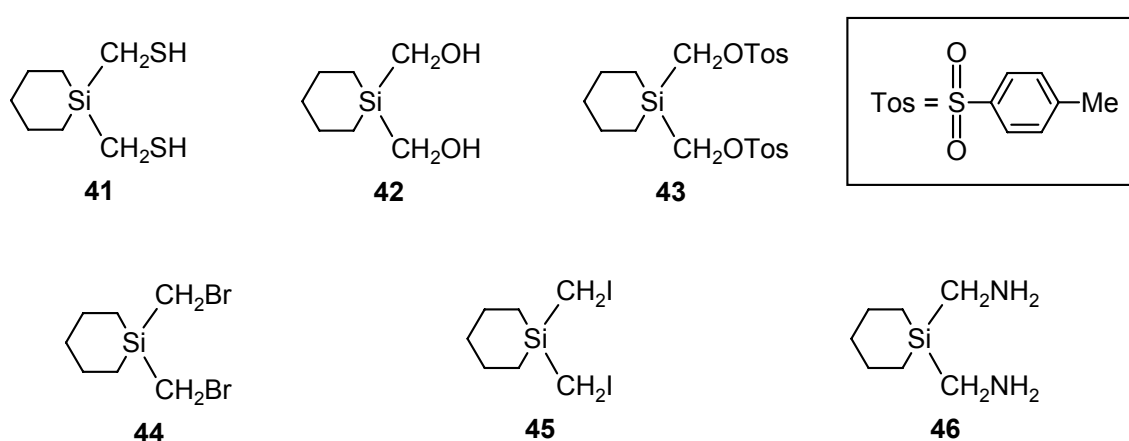


6. Zusammenfassung

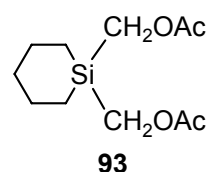
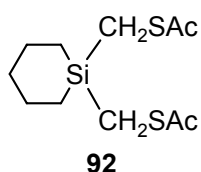
Erste Versuche zur Synthese difunktioneller, gemischtfunktionalisierter Silacyclopentan-Derivate des allgemeinen Formeltyps $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2(\text{CH}_2\text{X}')$ durch schrittweise Substitution der Chlor-Atome von Verbindung **27** führten zur erstmaligen Darstellung von 1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan (**48**), welches aufgrund seiner labilen Si- CH_2NH_2 -Bindung nur als Hydrotosylat **48**·HOTos isoliert werden konnte. Bei dem Versuch, das entsprechende Hydrochlorid zu synthetisieren, wurde nach Substitution der Hydroxygruppe durch ein Chlor-Atom das (Chlormethyl)-Derivat **100**·HCl erhalten. Im Zuge dieser Synthesen wurden zusätzlich die gemischtfunktionalisierten Intermediate **96–99** dargestellt.



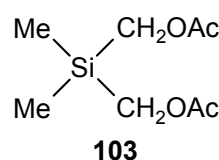
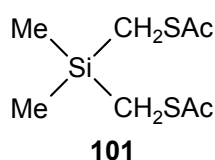
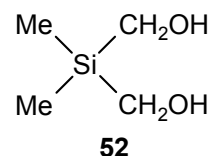
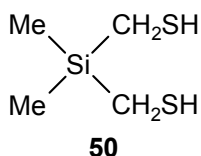
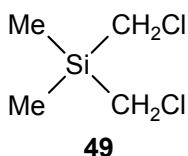
Ausgehend von Verbindung **28** wurden die Silacyclohexan-Derivate **41–45** erstmals synthetisiert. Das Bis(aminomethyl)-Derivat **46** war wiederum nicht zugänglich.



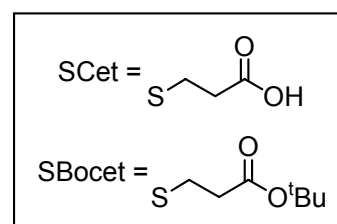
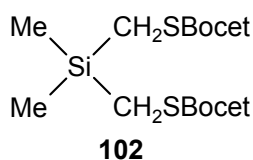
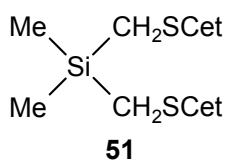
Im Verlauf dieser Synthesen wurden auch die bisher nicht literaturbekannten Zwischenstufen **92** und **93** dargestellt.



Weitere difunktionelle siliciumhaltige Synthesebausteine, die Verbindungen **50** und **52**, konnten ausgehend von Bis(chlormethyl)dimethylsilan (**49**) mit optimierten Ausbeuten synthetisiert werden. Zusätzlich wurden die Intermediate **101** und **103** erhalten.



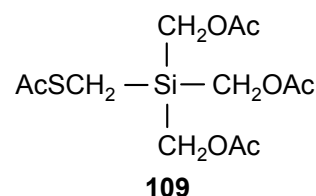
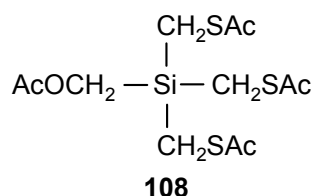
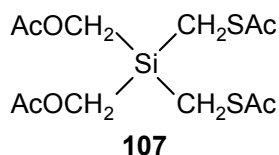
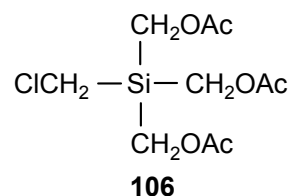
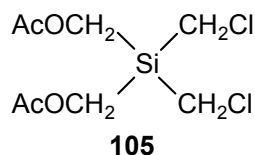
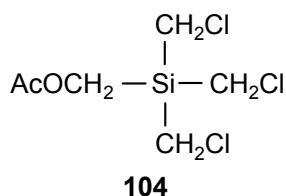
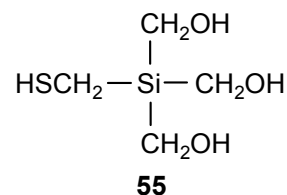
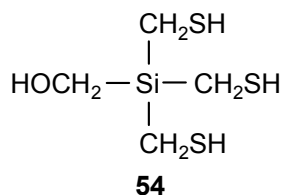
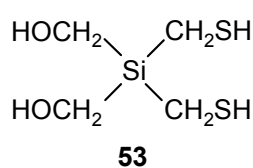
Das Bis(mercaptomethyl)silan **50** konnte im Rahmen der Synthese von Bis((2-carboxyethylthio)methyl)dimethylsilan (**51**) radikalisch an *tert*-Butylacrylat addiert werden, wobei Bis((2-(*tert*-butoxycarbonyl)ethylthio)methyl)dimethylsilan (**102**) erstmalig erhalten wurde. Durch weitere Umsetzung von **102** mit Ameisensäure wurde die Zielverbindung **51** dargestellt.



Alle Zielverbindungen und Zwischenstufen wurden durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{15}N (partiell), ^{29}Si) und Elementaranalysen charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität der Verbindungen **36**, **37**, **42**, **48**·HOTos, **91** und **100**·HCl durch Röntgenbeugung an Einkristallen sichergestellt.

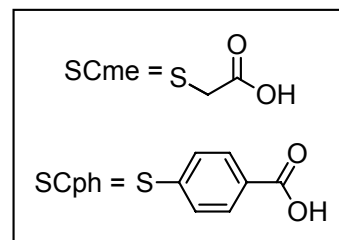
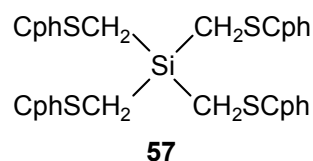
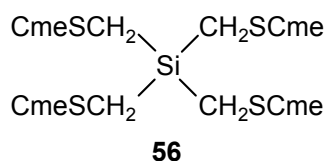
6.1.3 Tetrafunktionelle Synthesebausteine

Im Zusammenhang mit der Synthese tetrafunktioneller, gemischtfunktionalisierter Silane des allgemeinen Formeltyps $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_3(\text{CH}_2\text{X}')$ oder $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2(\text{CH}_2\text{X}')_2$ durch schrittweise Substitution der Chlor-Atome von Tetrakis(chlormethyl)silan (**1**) wurden die Verbindungen **53–55** erstmalig dargestellt. Zusätzlich wurden im Zuge dieser Synthesen die gemischtfunktionalisierten Intermediate **104–109** synthetisiert.



Die Verbindungen **53–55** stellen potentielle Chelatliganden dar und sind für die Koordination von Übergangsmetallen von Interesse.

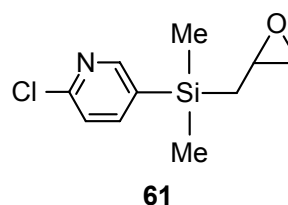
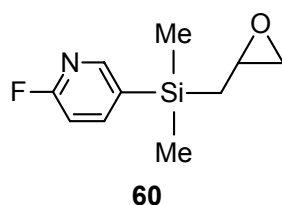
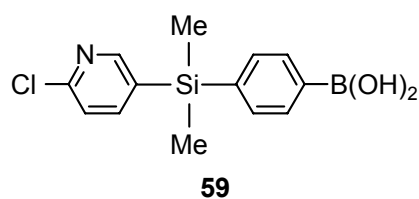
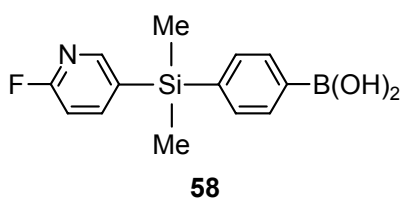
Im Rahmen der Synthese neuer polydentater siliciumorganischer Chelatliganden für den Aufbau metallhaltiger Koordinationspolymere und metallorganischer Netzwerke wurde Tetrakis((4-carboxyphenylthio)methyl)silan (**57**) ausgehend von den Tetrakis(halogenmethyl)silanen **1** bzw. **7** durch Umsetzung mit 4-Mercaptobenzoessäure erstmals dargestellt. Die analoge Umsetzung mit Thioglycolsäure, die zu dem (Carboxymethylthio)-Derivat **56** führen sollte, schlug dagegen fehl.



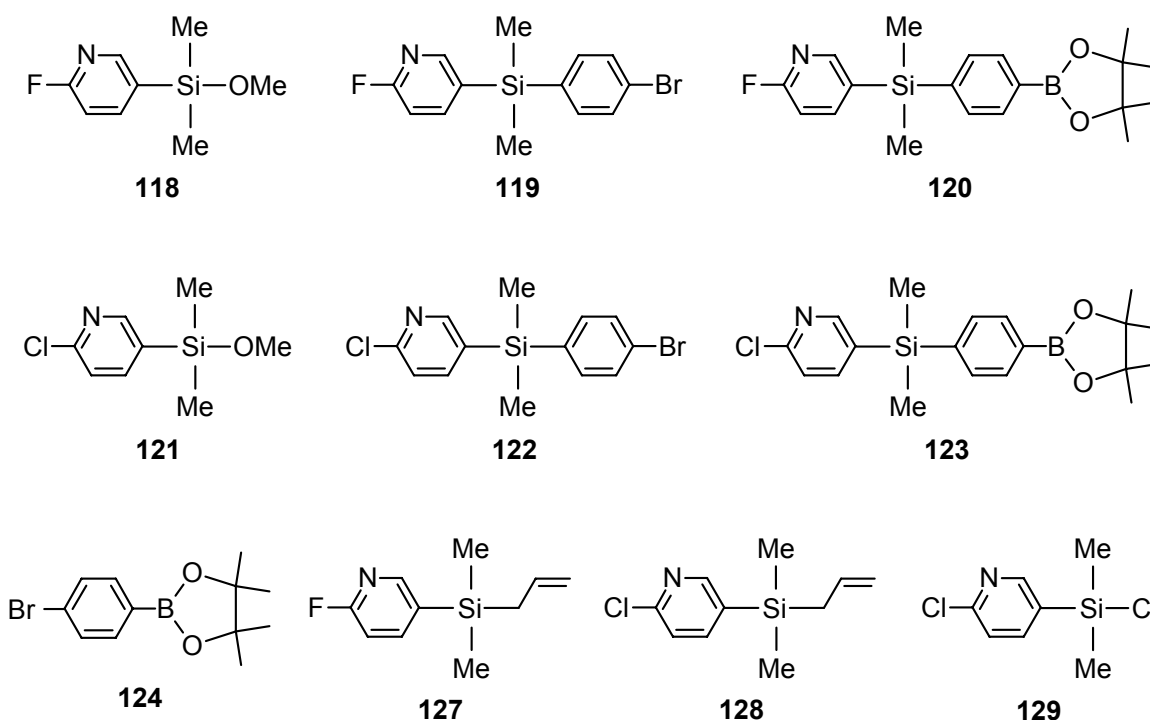
Alle Zielverbindungen und Zwischenstufen wurden durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und Elementaranalysen charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität der Verbindung **55** durch Röntgenbeugung an Einkristallen sichergestellt.

6.2 Funktionalisierte (2-Halogen-5-pyridyl)silane

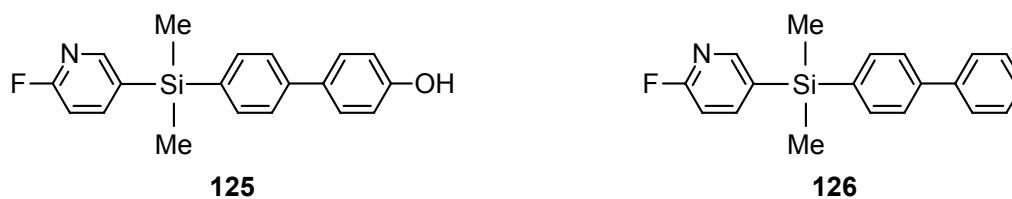
Im Rahmen der Synthese neuartiger (2-Halogen-5-pyridyl)silane als siliciumhaltige Synthesebausteine für die Entwicklung neuer siliciumorganischer Wirkstoffe wurden die 4-((2-Halogen-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäuren **58** (isoliert als Solvat **58**·0.5 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) und **59** sowie die (2-Halogen-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silane **60** und **61** (Halogen = F, Cl) erstmalig dargestellt. Als Schlüsselschritt in allen Syntheserouten wurde dabei die Kupplungsreaktion von Methoxy- oder Chlorsilanen mit *in situ*-generiertem (2-Halogen-5-pyridyl)lithium als neue Methode zur selektiven Einführung von halogenierten Pyridyl-Gruppen in Silan-Gerüste etabliert. Diese Reaktion kann unter formalen Gesichtspunkten als Weiterentwicklung der bekannten Kupplungsreaktion zwischen Chlorsilanen und dem Reagenzgemisch Bromchlormethan/*n*-Butyllithium betrachtet werden.



Im Verlauf dieser Synthesen wurden auch die siliciumhaltigen Intermediate **118–123** und **127–129** erstmalig dargestellt. Zusätzlich wurde das Dioxaborolan **124** synthetisiert.



Die Boronsäuren **58** und **59** stellen interessante Ausgangsverbindungen für Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen dar, um die 4-((2-Halogen-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenyl-Einheiten in verschiedene Moleküle über die Knüpfung von C–C-Bindungen einzuführen. Dieses synthetische Potential konnte erfolgreich durch eine Modell-Kupplungsreaktion von **58** mit 4-Bromphenol demonstriert werden, wobei neben dem erwarteten Biphenylol **125** auch das Biphenyl-Derivat **126** erhalten wurde.



Alle Zielverbindungen und Zwischenstufen wurden durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{11}B (partiell), ^{15}N (partiell), ^{19}F (partiell), ^{29}Si) und Elementaranalysen sowie im Fall der Verbindungen **60**, **61**, **125** und **126** durch GC/EI-MS-Messungen charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität der Verbindungen **58**·0.5(CH₃)₂CO, **59**, **120**, **122** und **125** durch Röntgenbeugung an Einkristallen sichergestellt.

7. Summary

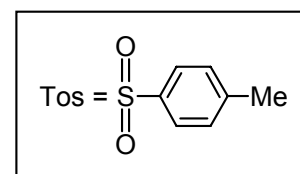
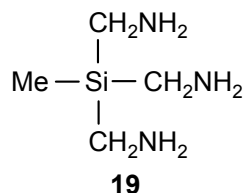
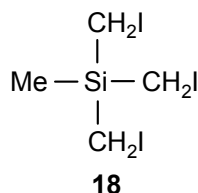
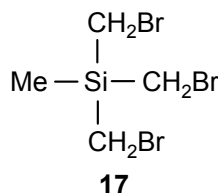
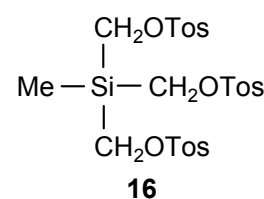
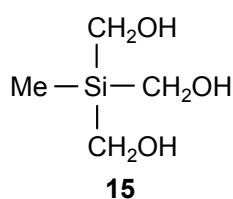
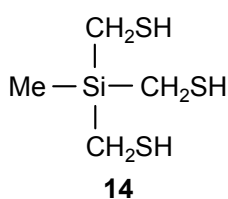
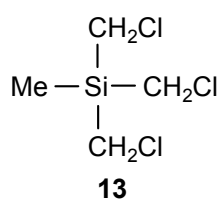
This work describes the synthesis of multifunctional silicon-containing building blocks which derive from (chloromethyl)silanes and represent compounds of the general formula type $R_{4-n}Si(CH_2X)_n$ ($n = 2-4$; R = organyl group; X = functional group). Furthermore, functionalized silicon-containing boronic acids and epoxides with a (2-halogeno-5-pyridyl)silane skeleton (halogen = F, Cl) were prepared. All these compounds and the synthetic intermediates were characterized by NMR studies (1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si), elemental analyses, and in selected cases by single-crystal X-ray diffraction.

The multifunctional silicon-containing building blocks described in this work are potential starting materials for the synthesis of novel silicon-containing compounds, especially drugs, and in some cases can be applied as silicon-based chelate ligands for the complexation of transition metals.

7.1 Derivatives of (Chloromethyl)silanes

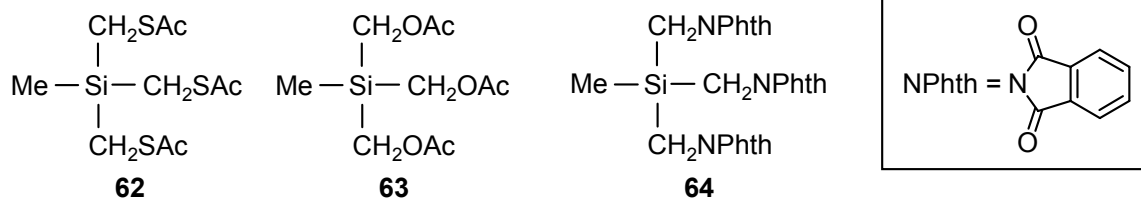
7.1.1 Trifunctional Building Blocks

In context with the synthesis of trifunctional silicon-containing building blocks, tris(chloromethyl)methylsilane (**13**) and its derivatives **14–19** were synthesized for the first time (compound **19** could only be isolated as its trihydrobromide **19**·3HBr).

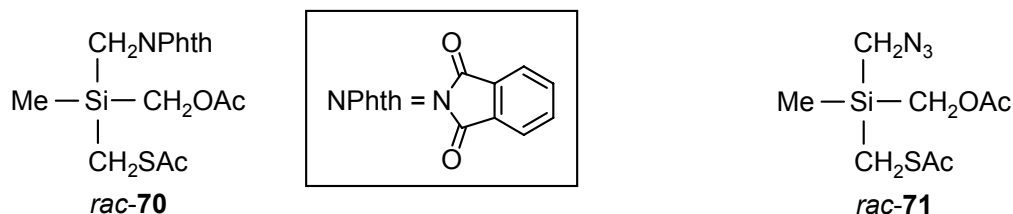
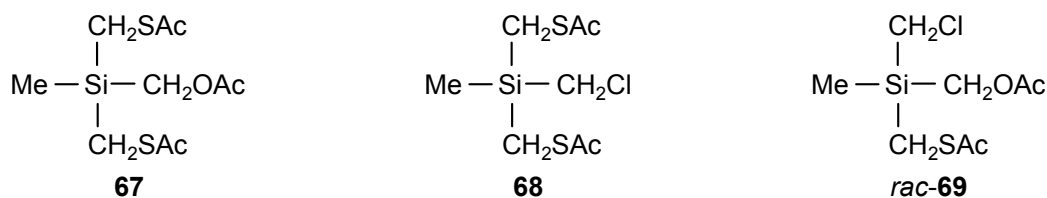
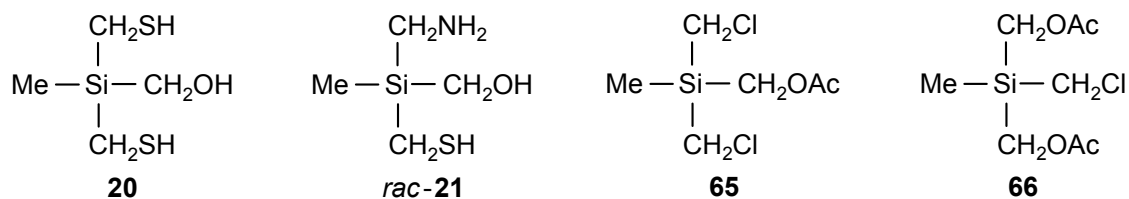


7. Summary

In the course of these syntheses, the intermediates **62–64** were also prepared.

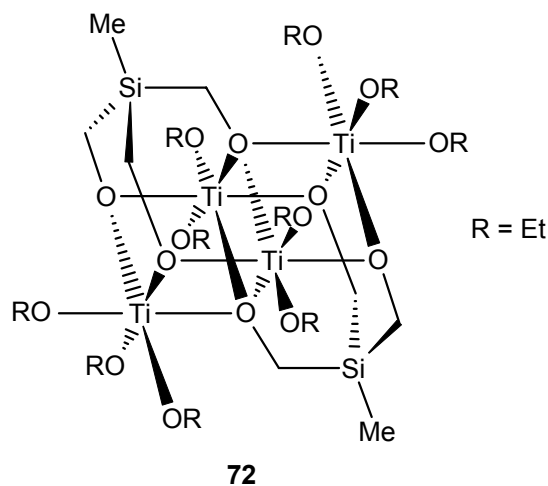


The first attempts to synthesize of trifunctional, mixed-functionalized silanes of the general formula type $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{X})_2(\text{CH}_2\text{X}')$ or $\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{X}')(\text{CH}_2\text{X}'')$ by stepwise substitution of the chlorine atoms of compound **13** led to the first preparation of (hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)methylsilane (**20**). In the course of this synthesis and the partial synthesis of *rac*-(aminomethyl)(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)methylsilane (*rac*-**21**), the mixed-functionalized intermediates **65–68**, *rac*-**69**, *rac*-**70**, and *rac*-**71** were also obtained. Several methods for functional group transformations within the organic groups of these molecules, in the presence of other functional groups, were established.

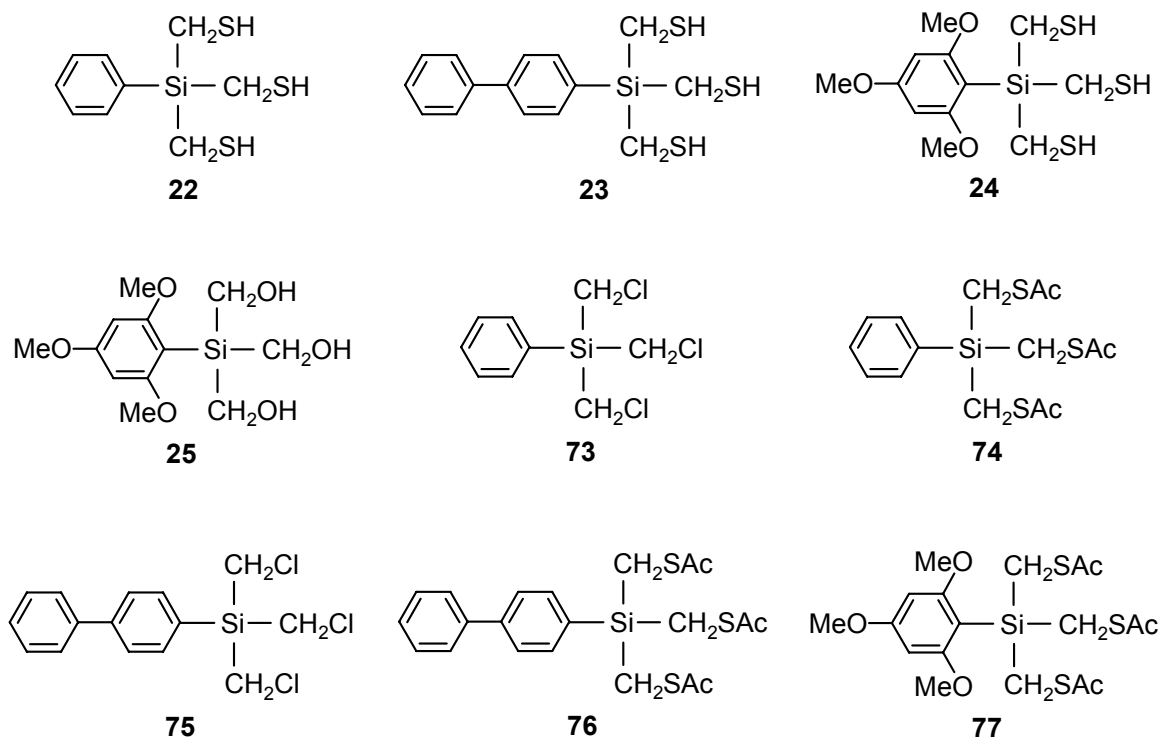


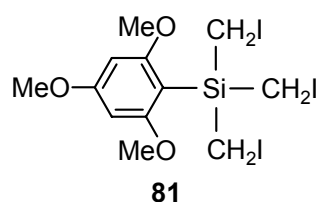
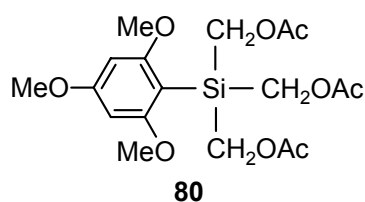
7. Summary

Treatment of compound **15** with tetraethoxytitanium(IV) yielded the tetranuclear titanium(IV) complex **72**, demonstrating the potential applications of this type of silanes as tripodal ligands for the coordination of transition metals.

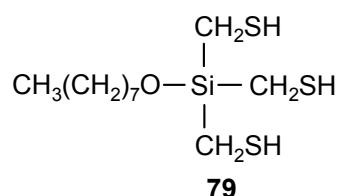
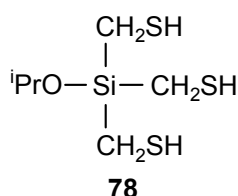


Starting from the corresponding aryltrichlorosilanes, the aryltris(mercaptomethyl)silanes **22**–**24** were synthesized for the first time. In the course of these syntheses as well as the partial synthesis of tris(hydroxymethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silane (**25**), the hitherto unknown intermediates **73**–**77**, **80**, and **81** were also prepared.





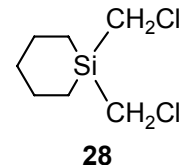
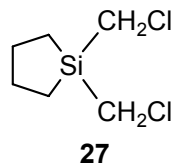
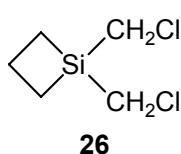
Compound **24** is a potential silylation reagent with which the $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ moiety can be introduced into other molecules or onto surfaces. In context with studies concerning the cleavage of the *Si*-2,4,6-trimethoxyphenyl protecting group in ethereal hydrogen chloride solutions, in the presence of different alcohols, the corresponding alkoxytris(mercapto-methyl)silanes **78** and **79** were synthesized. This application of **24** to the silylation of OH groups via formation of an Si–O bond was successfully realized for the immobilization of the $\text{Si}(\text{CH}_2\text{SH})_3$ unit on silica gel via an Si–O–Si linkage. In connection with this, an additional immobilization by two Si–O bonds can also be discussed.



All target compounds and intermediates were characterized by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{15}N (where possible), ^{29}Si) and elemental analyses. Additionally, compounds **15**, **16**, **23**, **24**, **72**, and **81** were characterized by single-crystal X-ray diffraction.

7.1.2 Difunctional Building Blocks

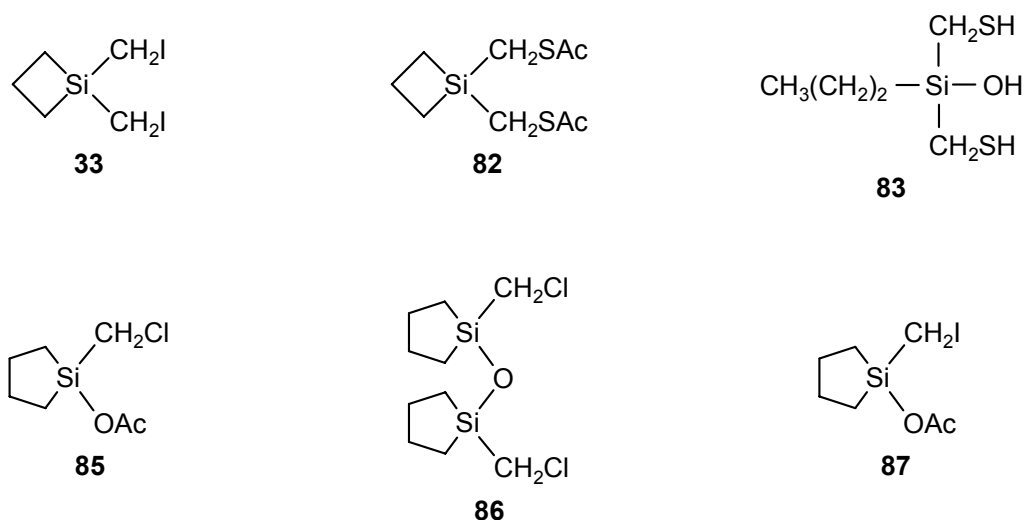
In context with the synthesis of difunctional silacycloalkanes of the general formula type $(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2$ ($n = 3-5$; X = functional group), 1,1-bis(chloromethyl)-1-silacyclobutane (**26**), 1,1-bis(chloromethyl)-1-silacyclopentane (**27**), and 1,1-bis(chloromethyl)-1-silacyclohexane (**28**) were synthesized for the first time, starting from their corresponding chlorosilane precursors and the reagent mixture of bromochloromethane/*n*-butyllithium.



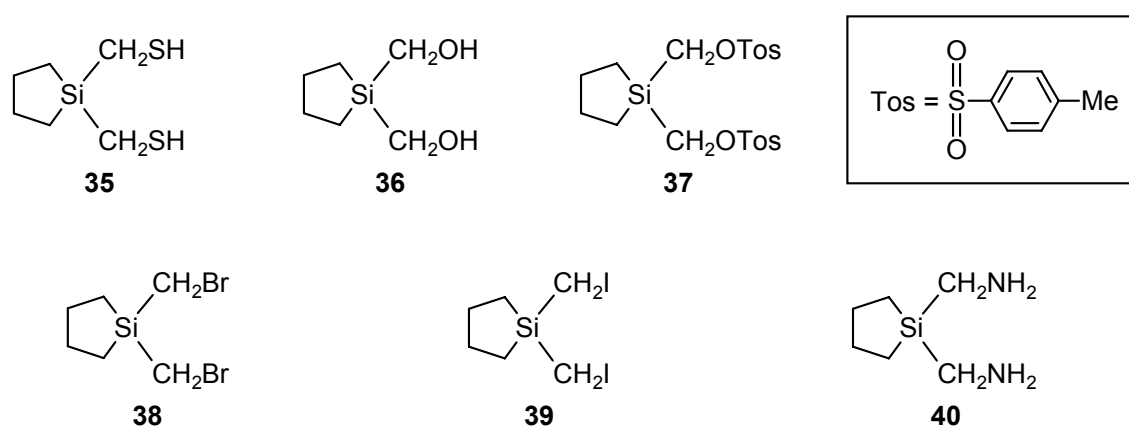
7. Summary

Studies of compound **26** showed that only the corresponding iodo derivative **33** could be synthesized successfully. In contrast, treatment of **26** or **33** with hard nucleophiles such as acetate or phthalimide always led to an enlargement or opening of the silacyclobutane ring. In context with these studies, the acetoxysilanes **85** and **87** were obtained. These were generated by a nucleophilic attack of an acetate ion at the silicon atom, followed by an enlargement of the silacyclobutane ring. Aqueous workup of **85** afforded the disiloxane **86**.

Treatment of **26** with the softer nucleophile thioacetate yielded the (acetylthiomethyl) derivative **82**. However, the attempted reduction of **82** with lithium aluminum hydride, followed by acidic hydrolysis, resulted in an opening of the silacyclobutane ring leading to the propylsilanol **83**.

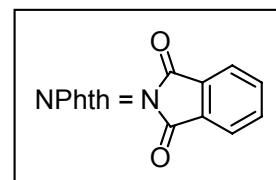
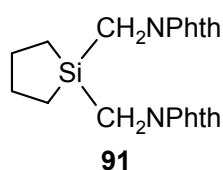
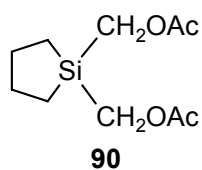
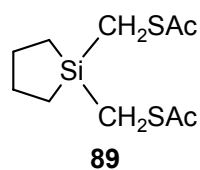


Starting from compound **27** the novel compounds **35–39** were synthesized. All attempts to synthesize the bis(aminomethyl) derivative **40** resulted in a cleavage of the Si-C bonds and formation of methylamine.

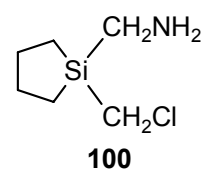
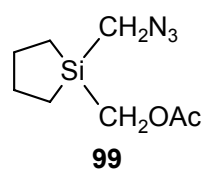
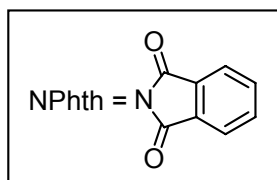
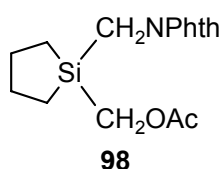
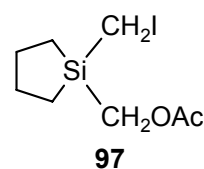
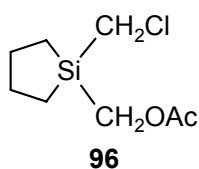
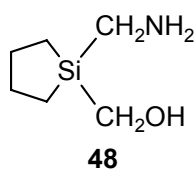


In the course of these syntheses, compounds **89–91** were also prepared for the first time.

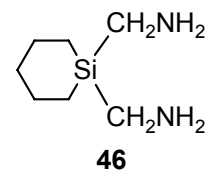
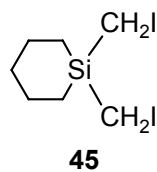
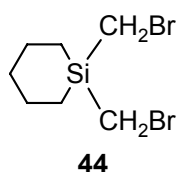
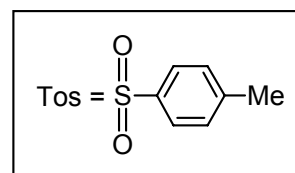
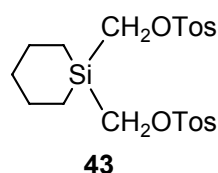
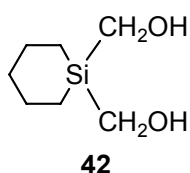
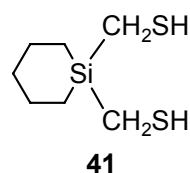
7. Summary



First attempts to synthesize the difunctional, mixed-functionalized silacyclopentane derivatives of the general formula type $(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2(\text{CH}_2\text{X}')$ by stepwise substitution of the chlorine atoms of compound **27** led to the first preparation of 1-(aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentane (**48**), which could only be isolated as its hydrotosylate **48**·HOTos because of the unstable Si–CH₂NH₂ bond. All attempts to synthesize the corresponding hydrochloride **48**·HCl resulted in the formation of the (chloromethyl) derivative **100**·HCl. In the course of these syntheses, the mixed-functionalized intermediates **96–99** were also prepared.

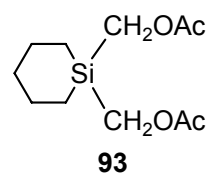
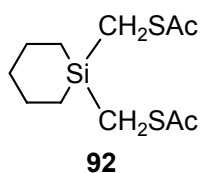


Starting from compound **28**, the novel silacyclohexane derivatives **41–45** were synthesized. The bis(aminomethyl) derivative **46** could not be produced (in analogy to compound **40**).

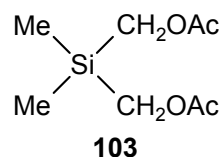
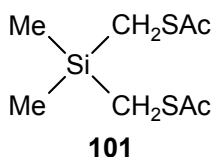
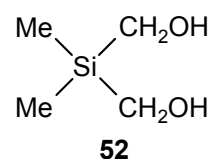
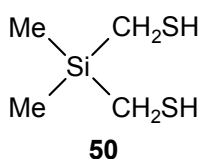
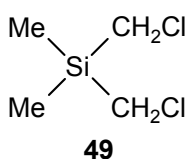


7. Summary

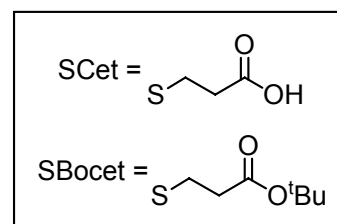
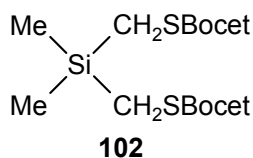
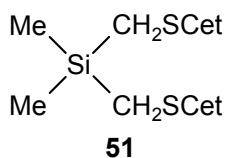
In the course of these syntheses, the hitherto unknown intermediates **92** and **93** were also prepared.



Further difunctional silicon-containing building blocks, compounds **50** and **52**, were synthesized, with optimized yields, starting from bis(chloromethyl)dimethylsilane (**49**). Additionally, the intermediates **101** and **103** were prepared.



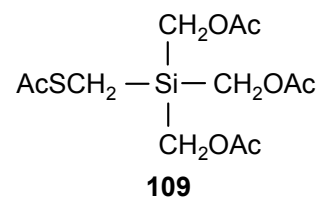
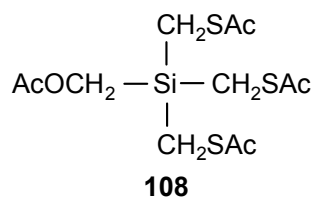
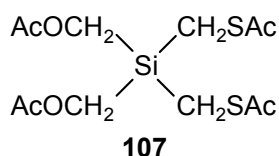
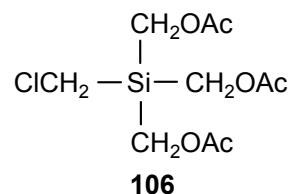
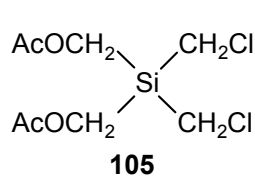
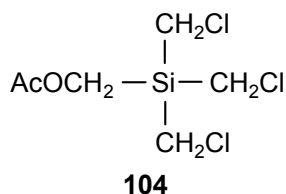
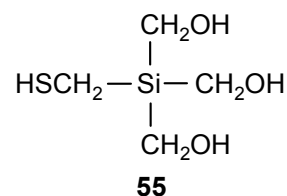
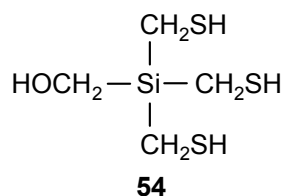
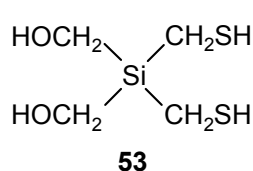
As part of the synthesis of bis((2-carboxyethylthio)methyl)dimethylsilane (**51**), it was found that the bis(mercaptomethyl)silane **50** could be added to *tert*-butylacrylate in a radical-catalyzed reaction yielding the novel compound bis((2-(*tert*-butoxycarbonyl)ethylthio)methyl)dimethylsilane (**102**). Treatment of **102** with formic acid afforded the target compound **51**.



All target compounds and all intermediates were characterized by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{15}N (where possible), ^{29}Si) and elemental analyses, additionally compounds **36**, **37**, **42**, **48**·HOTos, **91**, and **100**·HCl were characterized by single-crystal X-ray diffraction.

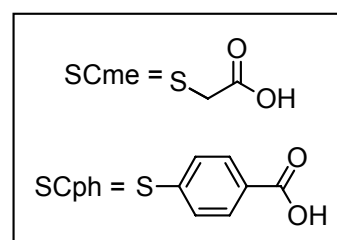
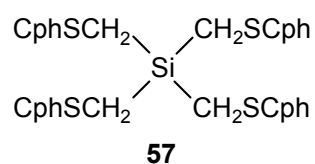
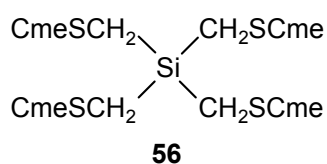
7.1.3 Tetrafunctional Building Blocks

In context with the synthesis of tetrafunctional, mixed-functionalized silanes, compounds with the general formula type $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_3(\text{CH}_2\text{X}')$ or $\text{Si}(\text{CH}_2\text{X})_2(\text{CH}_2\text{X}')_2$ were prepared by stepwise substitution of the chlorine atoms of tetrakis(chloromethyl)silane (**1**). The novel compounds **53–55** along with the intermediates **104–109** were prepared in this manner.



Compounds **53–55** are potential chelate ligands and thus are of interest for the coordination of transition metals.

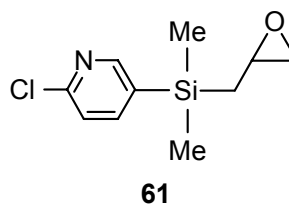
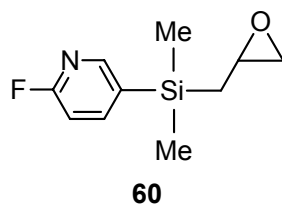
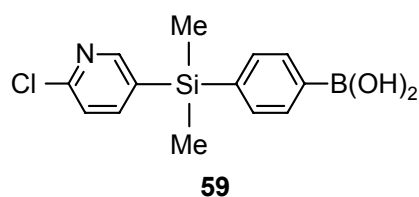
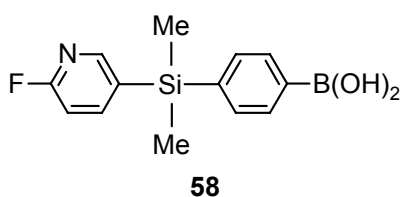
In context with the synthesis of new polydentate silicon-based chelate ligands for the formation of metal-containing coordination polymers and organometallic frameworks, tetrakis((4-carboxyphenylthio)methyl)silane (**57**) was prepared by treatment of the tetrakis(halogenomethyl)silanes **1** and **7**, respectively, with 4-mercaptobenzoic acid. The analogous reaction with thioglycolic acid to give (carboxymethylthio) derivative **56** failed.



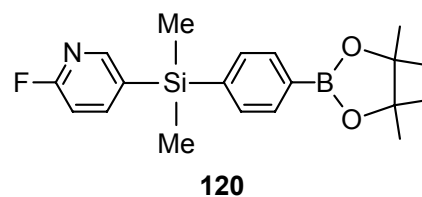
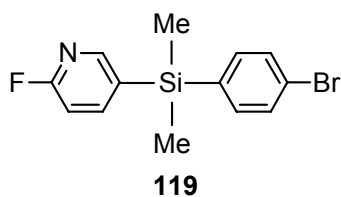
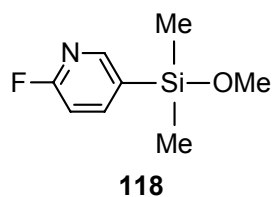
All target compounds and all intermediates were characterized by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) and elemental analyses, additionally compound **55** was characterized by single-crystal X-ray diffraction.

7.2 Functionalized (2-Halogeno-5-pyridyl)silanes

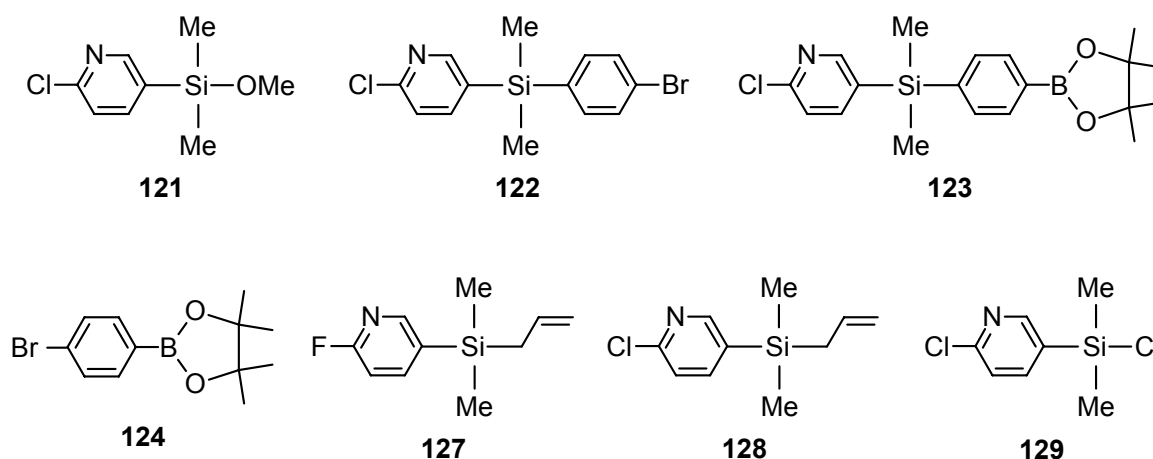
In context with the synthesis of novel (2-halogeno-5-pyridyl)silanes as silicon-containing building blocks for the development of new silicon-based drugs, the 4-((2-halogeno-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronic acids **58** (isolated as the solvate $\mathbf{58}\cdot 0.5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) and **59** as well as the (2-halogeno-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silanes **60** and **61** (halogen = F, Cl) were prepared for the first time. As the key-step in all synthetic routes, the coupling reaction of methoxy- or chlorosilanes with *in situ* generated (2-halogeno-5-pyridyl)lithium as a new method for the selective introduction of halogenated pyridyl groups in silane skeletons was established. From a formal point of view, this reaction can be regarded as a further development of the well-known coupling reaction between chlorosilanes and the reagent mixture bromochloromethane/*n*-butyllithium.



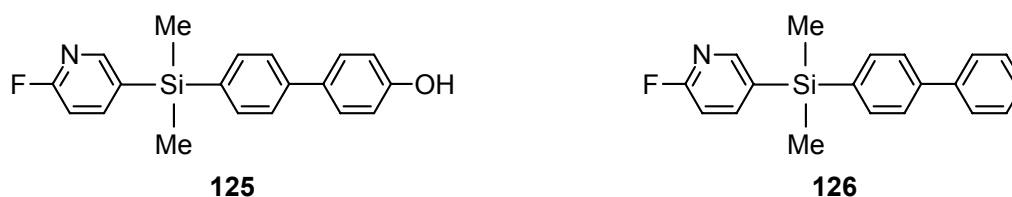
In the course of these syntheses, the silicon-containing intermediates **118–123** and **127–129** were also prepared for the first time. Additionally, the dioxaborolane **124** was synthesized.



7. Summary



The boronic acids **58** and **59** represent interesting starting materials for palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross coupling reactions for the introduction of 4-((2-halogeno-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenyl units in various molecules by C–C bond formation. This synthetic potential was successfully demonstrated by a model coupling reaction of **58** with 4-bromophenol, yielding the expected biphenylol **125** and the biphenyl derivative **126**.



All target compounds and all intermediates were characterized by NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{11}B (where possible), ^{15}N (where possible), ^{19}F (where possible), ^{29}Si) and elemental analyses, and compounds **60**, **61**, **125**, and **126** were additionally characterized by GC/EI mass spectrometry. The structures of compounds **58**·0.5(CH₃)₂CO, **59**, **120**, **122**, and **125** were also studied by single-crystal X-ray diffraction.

8. Experimenteller Teil

8.1 Arbeits- und Messtechnik

8.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Chemische Synthesen

Alle Synthesen wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch eine auf ca. 70 °C beheizte, mit BTS-Katalysator (BASF AG, Ludwigshafen) gefüllte Säule, eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche und durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Bimsstein/Sicapent (Merck, Art. 543) gefüllte Trockentürme geleitet, um diesen sauerstoff- und wasserfrei zu erhalten.

Die für die Synthesen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die für Umkristallisationen und chromatographische Reinigungen verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

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

Lösungsmittel für die spektroskopischen Messungen

Die für die NMR-Spektroskopie eingesetzten kommerziell erhältlichen deuterierten Lösungsmittel wurden aus abgeschmolzenen Ampullen ohne weitere Reinigung direkt zur Messung eingesetzt.

Kugelrohrdestillationen

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

8.1.2 Messtechnik

Schmelzpunkte (unkorrigiert)

Gerät Melting Point B-540 der Firma Büchi; alle Messungen erfolgten in abgeschmolzenen Glaskapillaren.

NMR-Spektroskopie

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

¹H-NMR-Spektren

Geräte Avance 500 (500.1 MHz), Avance 400 (400.1 MHz) und DRX-300 (300.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃ (interner Standard CHCl₃, $\delta = 7.24$), CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$), C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, $\delta = 7.28$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₅]DMSO, $\delta = 2.49$); Messtemperatur ca. 23 °C. Bei den Werten der angegebenen Kopplungskonstanten handelt es sich um Beträge; die Vorzeichen wurden nicht bestimmt. Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente (¹H,¹H-COSY, ¹³C,¹H-COSY (HMQC bzw. HMBC)) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-NMR-Spektren

Geräte Avance 500 (125.8 MHz), Avance 400 (100.6 MHz) und DRX-300 (75.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃ (interner Standard CDCl₃, $\delta = 77.0$), CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$), C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$), [D₆]DMSO (interner Standard [D₆]DMSO, $\delta = 39.5$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135- und ¹³C,¹H-Korrelationsexperimente (HMQC bzw. HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹¹B-NMR-Spektren

Gerät DRX-300 (96.3 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃, [D₆]DMSO; externer Standard BF₃·Et₂O, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹¹B-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

¹⁵N-NMR-Spektren

Gerät DRX-300 (30.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃, [D₆]DMSO; externer Standard H₂NC(O)H (90% in [D₆]DMSO), $\delta = -268.0$; Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹⁵N-NMR-Spektren wurden zweidimensional mit Hilfe von Inverskorrelation (¹⁵N,¹H-HMQC bzw. HMBC) aufgenommen.

¹⁹F-NMR-Spektren

Avance 400-Gerät (376.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und "Lock"-Substanzen: CDCl₃, [D₆]DMSO; externer Standard CFC₃, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹⁹F-NMR-Spektren wurden "inversgated"-protonen-entkoppelt aufgenommen.

²⁹Si-NMR-Spektren

Geräte Avance 500 (99.4 MHz), Avance 400 (79.5 MHz) und DRX-300 (59.6 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CDCl₃, CD₂Cl₂, C₆D₆, [D₆]DMSO; externer Standard TMS, $\delta = 0$; Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

¹³C-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (100.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS ($\delta = 0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit ca. 100 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 2 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.6 μ s; Signalakkumulationswartezeit 4 s.

¹⁵N-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (40.6 MHz) der Firma Bruker; externer Standard Glycin ($\delta = -342.0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit ca. 100 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 3 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.2 μ s; Signalakkumulationswartezeit 4 s.

²⁹Si-VACP/MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (79.5 MHz) der Firma Bruker; externer Standard TMS ($\delta = 0$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit ca. 100 mg Probensubstanz durchgeführt. Kontaktzeit 5 ms; 90°-¹H-Pulslänge 3.3 μ s; Signalakkumulationswartezeit 5 s.

²⁹Si-MAS-NMR-Spektren

DSX-400-Gerät (79.5 MHz) der Firma Bruker; Messtemperatur ca. 22 °C. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus ZrO₂ (Durchmesser 7 mm) mit ca. 200 mg Probensubstanz durchgeführt. ²⁹Si-Pulslänge, 4.0 μ s; Signalakkumulationswartezeit 120 s.

8. Experimenteller Teil

Gaschromatographie

Geräte GC-14A und GC-14B der Firma Shimadzu; Säule (15 m, i. D. 0.32 mm), phenomenex Zebron ZB-1; Flussrate, 0.67 ml/min; Injektor, Split (30 ml/min), Splitverhältnis 1:10, 200 °C; Detektor (FID), 320 °C; Trägergas, N₂.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

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

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

Elementaranalysen

Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments und Gerät VarioMicro der Firma Elementar.

8.2 Synthesen

(1,1'-Biphenyl)-4-yltrichlorsilan

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [11m] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften stimmten mit den in Lit. [11m] angegebenen Werten überein.

1,1-Dichlor-1-silacyclobutan

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [60] dargestellt. Sdp. 108 °C/1013 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.57\text{--}1.71$ (m, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.0$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 27.5 (SiCH_2C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.4$.

1,1-Dichlor-1-silacyclopentan

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [2k] dargestellt. Sdp. 73 °C/100 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.88\text{--}0.93$ (m, 4 H, SiCH_2C), 1.35–1.41 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.9$ (SiCH_2C), 24.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.5$.

1,1-Dichlor-1-silacyclohexan

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [2k] dargestellt. Sdp. 52–55 °C/12 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.96\text{--}1.03$ (m, 4 H, SiCH_2C), 1.11–1.19 (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}$), 1.56–1.64 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.2$ (SiCH_2C), 24.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 28.5 ($\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.8$.

2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [62] dargestellt. Sdp. 70 °C/12 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 6 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 1.20 (s, 12 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 4.28 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1 H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{H}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.3$ ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 24.5 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 67.2 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{H}$), 82.4 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}$). — $^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.2$.

Tetrakis(chlormethyl)silan (I)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [3g] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften stimmten mit den in Lit. [3g] angegebenen Werten überein.

Tris(chlormethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (2)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [3g] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften stimmten mit den in Lit. [3g] angegebenen Werten überein.

Tetrakis(brommethyl)silan (7)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [4] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften stimmten mit den in Lit. [4] angegebenen Werten überein.

Tetrakis(iodmethyl)silan (8)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [4] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften stimmten mit den in Lit. [4] angegebenen Werten überein.

Tris(chlormethyl)methylsilan (13)

Methode A: Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (110 ml, 275 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 5 h zu einer Lösung von Trichlormethylsilan (13.5 g, 90.3 mmol) und Bromchlormethan (52.9 g, 409 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 17 h langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 800 ml Diethylether und 800 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.4 mbar) unterworfen. Man erhielt 12.5 g (65.3 mmol; 72%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.37$ (s, 3 H, CH_3), 3.01 (s, 6 H, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.6$ (CH_3), 25.3 (CH_2). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.5$.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Si}$ (191.56) Ber. C 25.08 H 4.74

 Gef. C 25.3 H 4.8

Methode B: Zu einer Lösung von **15** (2.00 g, 14.7 mmol) in Acetonitril (100 ml) wurde nacheinander unter Rühren *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (9.25 g, 48.5 mmol) sowie Triethylamin (4.91 g, 48.5 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 19 h

bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 100 ml Wasser und 100 ml Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 380 mm; Innendurchmesser, 20 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1 (v/v)) als Eluens von Nebenprodukten befreit. Das Rohprodukt wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 45 °C, 0.1 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.92 g (10.0 mmol, 68%) einer farblosen Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des nach Methode A gewonnenen Produkts überein.

Tris(mercaptomethyl)methylsilan (14)

Eine Lösung von **62** (8.57 g, 27.6 mmol) in Diethylether (110 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 2 h zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (7.80 g, 206 mmol) in Diethylether (240 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C und anschließend weitere 21 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 2 M Salzsäure (150 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 2 h zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 400 ml Wasser und 400 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 400 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 80–90 °C, 0.1 mbar) unterworfen. Man erhielt 4.69 g (25.4 mmol; 92%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.25 (s, 3 H, CH₃), 1.27 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3 H, SH), 1.84 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 6 H, CH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -7.1 (CH₃), 3.8 (CH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 5.1.

C ₄ H ₁₂ S ₃ Si (184.42)	Ber.	C 26.05	H 6.56	S 52.16
	Gef.	C 26.0	H 6.4	S 51.7

Tris(hydroxymethyl)methylsilan (15)

Zu einer Lösung von **63** (12.3 g, 46.9 mmol) in Methanol (700 ml) wurde innerhalb von 1 min Acetylchlorid (540 mg, 6.87 mmol) getropft und die erhaltene Lösung 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der verbleibende

8. Experimenteller Teil

vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 500 ml *n*-Pentan und 500 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (2 × 300 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der flüssige Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 55 °C, 0.04 mbar) unterworfen. Man erhielt 10.2 g (31.4 mmol; 86%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.41 (s, 3 H, CH₃), 2.68 (s, 6 H, CH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -7.0 (CH₃), 12.0 (CH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 2.0.

C ₄ H ₉ Br ₃ Si (324.91)	Ber.	C 14.79	H 2.79
	Gef.	C 15.0	H 2.8

Tris(iodmethyl)methylsilan (18)

Zu einer Lösung von Natriumiodid (1.83 g, 12.2 mmol) in Aceton (16 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C **13** (412 mg, 2.15 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurden 100 ml *n*-Pentan sowie 50 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 85 °C, 0.03 mbar) unterworfen. Man erhielt 929 mg (1.99 mmol; 93%) einer gelblichen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.45 (s, 3 H, CH₃), 2.24 (s, 6 H, CH₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -17.6 (CH₂), -4.8 (CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 5.1.

C ₄ H ₉ I ₃ Si (465.91)	Ber.	C 10.31	H 1.95
	Gef.	C 10.5	H 2.1

Tris(aminomethyl)methylsilan-trihydrobromid (19·3HBr)

Eine Suspension von **64** (7.50 g, 14.3 mmol) in 48%iger Bromwasserstoffsäure (85 ml) wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende klare Lösung wurde mit 45 ml Wasser verdünnt, auf 0 °C abgekühlt und die ausgeschiedene Phthalsäure abfiltriert, die mit 100 ml Eiswasser gewaschen wurde. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der feste Rückstand wurde in 50 ml Methanol suspendiert, mit 40 ml Diethylether überschichtet und 24 h bei 20 °C ungestört

8. Experimenteller Teil

gelagert. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 10 ml) gewaschen und im Vakuum (0.05 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Man erhielt 4.14 g (11.0 mmol; 77%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs. Smp. 276–277 °C (Zersetzung). — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.42 (s, 3 H, CH₃), 2.60 (q, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 6 H, CH₂), 7.80 (br. s, 9 H, NH₃Br). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = -7.0 (CH₃), 23.9 (CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = 1.0.

C ₄ H ₁₈ Br ₃ N ₃ Si (376.00)	Ber.	C 12.78	H 4.83	N 11.18
	Gef.	C 12.9	H 4.8	N 11.0

(Hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)methylsilan (20)

Eine Lösung von **67** (5.60 g, 19.0 mmol) in Diethylether (80 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 2 h zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (5.41 g, 143 mmol) in Diethylether (170 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C und anschließend weitere 21 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 2 M Salzsäure (110 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 2 h zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 280 ml Wasser und 280 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 280 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 75–80 °C, 0.03 mbar) unterworfen. Man erhielt 3.02 g (17.9 mmol; 94%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2 H, SH), 1.73 (s, 1 H, OH), 1.81 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4 H, SiCH₂S), 3.57 (s, 2 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -8.0 (CH₃), 3.3 (SiCH₂S), 52.3 (SiCH₂O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.4.

C ₄ H ₁₂ OS ₂ Si (168.36)	Ber.	C 28.54	H 7.18	S 38.09
	Gef.	C 28.7	H 7.2	S 38.3

Tris(mercaptomethyl)phenylsilan (22)

Eine Lösung von **74** (12.0 g, 32.2 mmol) in Diethylether (150 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 100 min zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (9.14 g, 241 mmol) in Diethylether (300 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C und anschließend weitere 18 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 1 M Salzsäure (180 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 90 min zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 800 ml Wasser und 550 ml

8. Experimenteller Teil

Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 400 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C, 0.4 mbar) unterworfen. Man erhielt 6.29 g (25.5 mmol; 79%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3 H, SH), 2.13 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6 H, CH₂), 7.38–7.46 (m, 3 H, H-3/H-4/H-5, C₆H₅), 7.55–7.60 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 2.72 (CH₂), 128.4 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.6 (C-4, C₆H₅), 131.0 (C-1, C₆H₅), 134.5 (C-2/C-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -2.3.

C ₉ H ₁₄ S ₃ Si (246.49)	Ber.	C 43.85	H 5.72	S 39.03
	Gef.	C 43.8	H 5.4	S 39.3

(1,1'-Biphenyl)-4-yltris(mercaptomethyl)silan (23)

Eine Lösung von **76** (4.00 g, 8.91 mmol) in Diethylether (40 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 90 min zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (4.03 g, 106 mmol) in Diethylether (80 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C und anschließend weitere 14 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 2 M Salzsäure (75 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 2 h zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 275 ml Wasser und 180 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde aus 58 ml siedendem *n*-Hexan/Diethylether (20:9 (v/v)) kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 24 h bei -20 °C). Der kristalline Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem *n*-Hexan (20 ml) gewaschen. Die Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde aus 22 ml siedendem *n*-Hexan/Diethylether (12:5 (v/v)) kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 24 h bei -20 °C). Der kristalline Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem *n*-Hexan (20 ml) gewaschen. Die Produkte aus beiden Kristallisationsschritten wurden im Vakuum getrocknet (11 mbar, 20 °C, 2 h). Man erhielt 1.76 g (5.46 mmol; 61%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. 39 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3 H, SH), 2.16 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6 H, CH₂), 7.34–7.38 (m, 1 H, H-4, C₆H₅), 7.42–7.49 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₅), 7.58–7.61 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₅), 7.63–7.67 (m, 4 H, H-2/H-3/H-5/H-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 2.80 (CH₂), 127.06 und 127.13 (C-2/C-6, C₆H₅; C-2/C-6, C₆H₄),

8. Experimenteller Teil

127.8 (C-4, C₆H₅), 128.9 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.6 (C-4, C₆H₄), 135.0 (C-3/C-5, C₆H₄), 140.5 (C-1, C₆H₅), 143.4 (C-1, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -2.5.

C ₁₅ H ₁₈ S ₃ Si (322.59)	Ber.	C 55.85	H 5.62	S 29.82
	Gef.	C 55.6	H 5.5	S 29.9

Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (24)

Eine Lösung von **77** (2.00 g, 4.32 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 40 min zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (1.22 g, 32.1 mmol) in Diethylether (40 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C und anschließend weitere 17 h bei 20 °C gerührt. Wasser (50 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 2 h zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 60 ml halbgesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 60 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 60 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde aus einer siedenden Mischung aus 60 ml 3%iger Triethylamin-Lösung in *n*-Hexan und 10 ml Essigsäureethylester kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 48 h bei 20 °C). Der kristalline Feststoff wurde abfiltriert und mit 3%iger Triethylamin-Lösung in *n*-Hexan (2 × 5 ml) gewaschen. Man erhielt 1.14 g (3.39 mmol; 78%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. 109–110 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.41 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3 H, SH), 2.36 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 6 H, CH₂), 3.25 (s, 6 H, *o*-OCH₃), 3.42 (s, 3 H, *p*-OCH₃), 6.02 (s, 2 H, H-3/H-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 4.9 (CH₂), 54.68 (*p*-OCH₃), 54.74 (*o*-OCH₃), 90.9 (C-3/C-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 98.0 (C-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 164.9 (C-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 167.4 (C-2/C-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -1.9.

C ₁₂ H ₂₀ O ₃ S ₃ Si (336.57)	Ber.	C 42.82	H 5.99	S 28.58
	Gef.	C 42.9	H 6.0	S 28.9

Immobilisierung von Tris(mercaptomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (24) auf Kieselgel

Zu einer Mischung von **24** (140 mg, 416 μmol) und Kieselgel (300 mg, Partikelgröße 40–63 μm, Porengröße ~60 Å, Porenvolumen ~0.75 ml/g, spezifische Oberfläche ~500 m²/g, MN 815381) wurde bei 20 °C eine 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (6 ml, 12.0 mmol HCl) gegeben, und die resultierende Suspension wurde 4 Tage bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (3 × 20 ml) gewaschen, in 5 ml Diethylether

suspendiert und nochmals 21 h bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde abermals abfiltriert und mit Diethylether gewaschen (3 × 20 ml). Man erhielt 272 mg eines farblosen Pulvers. — ¹³C-VACP/MAS-NMR: $\delta = 2.7$ (SiCH₂S, Si(OSi)C₃), 18.5 (SiCH₂S, Si(OSi)₂C₂). — ²⁹Si-MAS-NMR: $\delta = -2.5$ (Si(OSi)C₃), -34.5 (Si(OSi)₂C₂), -92.5 (br., SiO₂ (Q₂)), -101.9 (br., SiO₂ (Q₃)), -110.9 (br., SiO₂ (Q₄)) (Intensitätsverhältnis: 3:1:1:25:74; Q₂/Q₃/Q₄-Intensitätsverhältnis des Kieselgel-Startmaterials: 3:27:70).

1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclobutan (26)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (151 ml, 378 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei -73 °C (± 3 °C, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 7 h zu einer Lösung von 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan (26.7 g, 189 mmol) und Bromchlormethan (73.4 g, 567 mmol) in Tetrahydrofuran (200 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 h bei -78 °C gerührt und anschließend innerhalb von 17 h langsam auf 20 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 300 ml Diethylether und 300 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wurde mit 100 ml Diethylether gewaschen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde mittels fraktionierender Destillation im Vakuum (Drehbandkolonne; Länge 100 cm; Durchmesser, 50 mm) gereinigt. Man erhielt 10.8 g (63.9 mmol; 34%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 76 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.26$ – 1.31 (m, 4 H, SiCH₂C), 2.09–2.20 (m, 2 H, SiCH₂CH₂C), 3.08 (s, 4 H, SiCH₂Cl). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 12.1$ (SiCH₂C), 17.7 (SiCH₂CH₂C), 27.1 (SiCH₂Cl). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.9$.

C ₅ H ₁₀ Cl ₂ Si (169.13)	Ber.	C 35.51	H 5.96
	Gef.	C 35.5	H 5.9

1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclopentan (27)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (129 ml, 323 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei -70 °C (± 3 °C, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb

von 7 h zu einer Lösung von 1,1-Dichlor-1-silacyclopentan (25.0 g, 161 mmol) und Bromchlormethan (62.7 g, 485 mmol) in Tetrahydrofuran (170 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 17 h langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 300 ml Diethylether und 300 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wurde mit 100 ml Diethylether gewaschen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhielt 18.0 g (98.3 mmol; 61%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. $83\text{--}86\text{ }^{\circ}\text{C}/8\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76\text{--}0.81$ (m, 4 H, SiCH_2C), $1.63\text{--}1.68$ (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.97 (s, 4 H, SiCH_2Cl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.7$ (SiCH_2C), 26.6 (SiCH_2Cl), 26.9 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.9$.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Si}$ (183.15)	Ber.	C 39.35	H 6.60
	Gef.	C 39.3	H 6.7

1,1-Bis(chlormethyl)-1-silacyclohexan (28)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (128 ml, 320 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 5 h zu einer Lösung von 1,1-Dichlor-1-silacyclohexan (27.0 g, 160 mmol) und Bromchlormethan (62.0 g, 479 mmol) in Tetrahydrofuran (185 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 17 h langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 300 ml Diethylether und 300 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 300 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wurde mit 100 ml Diethylether gewaschen, und die vereinigten

8. Experimenteller Teil

organischen Lösungen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 11.8 g (59.8 mmol; 37%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 112–114 °C/15 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.82–0.86 (m, 4 H, SiCH_2C), 1.39–1.46 (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}$), 1.65–1.73 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.95 (s, 4 H, SiCH_2Cl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 8.5 (SiCH_2C), 24.0 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 26.1 (SiCH_2Cl), 29.3 ($\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -1.3.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Si}$ (197.18)	Ber.	C 42.64	H 7.16
	Gef.	C 42.6	H 7.1

1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclobutan (33)

Zu einer Lösung von Natriumiodid (5.43 g, 36.2 mmol) in Aceton (50 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C **26** (1.53 g, 9.05 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurden 250 ml *n*-Pentan sowie 250 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (2 × 250 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 140 °C, 8 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.95 g (8.38 mmol; 93%) einer orangegelben Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.22–1.30 (m, 4 H, SiCH_2C), 1.93–2.04 (m, 2 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.31 (s, 4 H, SiCH_2I). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -15.9 (SiCH_2I), 16.07 (SiCH_2C), 16.13 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = 17.4.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{I}_2\text{Si}$ (352.03)	Ber.	C 17.06	H 2.86
	Gef.	C 17.2	H 2.7

1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclopentan (35)

Eine Lösung von **89** (4.27 g, 16.3 mmol) in Diethylether (70 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (4.00 g, 105 mmol) in Diethylether (100 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C und anschließend weitere 15 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 2 M Salzsäure (100 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 1 h zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 200 ml Wasser und 200 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 200 ml)

8. Experimenteller Teil

extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 80–90 °C, 0.08 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.95 g (10.9 mmol; 67%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.67\text{--}0.72$ (m, 4 H, SiCH_2C), 1.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H, SH), 1.58–1.63 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 1.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H, SiCH_2S). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.3$ (SiCH_2S), 9.4 (SiCH_2C), 27.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.7$.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Si}$ (178.39) Ber. C 40.40 H 7.91 S 35.95

 Gef. C 40.5 H 7.7 S 35.2

1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan (36)

Zu einer Lösung von **90** (3.15 g, 13.7 mmol) in Methanol (150 ml) wurde innerhalb von 1 min Acetylchlorid (142 mg, 1.81 mmol) getropft und die erhaltene Lösung 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der verbleibende Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 85 °C, 0.03 mbar) unterworfen. Die erhaltene farblose Flüssigkeit wurde aus 4 ml Acetonitril kristallisiert (Kristallisation innerhalb von 24 h bei –20 °C). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.2 mbar, 20 °C, 2 h). Man erhielt 1.20 g (8.24 mmol; 60%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. 37–38 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.53\text{--}0.58$ (m, 4 H, SiCH_2C), 1.49–1.54 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 4 H, SiCH_2O), 3.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2 H, OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.6$ (SiCH_2C), 26.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 49.9 (SiCH_2O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 14.2$.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$ (146.26) Ber. C 49.27 H 9.65

 Gef. C 49.3 H 9.6

1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclopentan (37)

Zu einer Lösung von *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid (7.18 g, 22.0 mmol) in Dichlormethan (20 ml) wurde bei 0 °C innerhalb von 2 h unter Rühren eine Lösung von **36** (1.46 g, 9.98 mmol) in Dichlormethan (50 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 20 h bei 20 °C gerührt und anschließend tropfenweise mit 25 ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser (8 × 20 ml) extrahiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene

8. Experimenteller Teil

festen Rückstand wurde aus 70 ml siedendem Dichlormethan/*n*-Hexan (6:1 (v/v)) kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 24 h bei –20 °C). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.2 mbar, 20 °C, 5 h). Man erhielt 3.20 g (7.50 mmol; 75%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. 163–164 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.65–0.70 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.55–1.60 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.46 (s, 6 H, CH₃), 3.78 (s, 4 H, SiCH₂O), 7.36–7.40 (m, 4 H, H-3/H-5, C₆H₄), 7.71–7.75 (m, 4 H, H-2/H-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.1 (SiCH₂C), 21.8 (CH₃), 27.0 (SiCH₂CH₂C), 59.5 (SiCH₂O), 128.4 (C-2/C-6, C₆H₄), 130.3 (C-3/C-5, C₆H₄), 132.1 (C-1, C₆H₄), 145.6 (C-4, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 16.4.

C ₂₀ H ₂₆ O ₆ S ₂ Si (454.64)	Ber.	C 52.84	H 5.76	S 14.11
	Gef.	C 52.7	H 5.7	S 14.5

1,1-Bis(brommethyl)-1-silacyclopentan (38)

Zu einer Lösung von **36** (1.25 g, 8.55 mmol) in Toluol (45 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 5 min Phosphortribromid (5.27 g, 19.5 mmol) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 100 ml *n*-Pentan und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der flüssige Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 80–90 °C, 0.3 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.69 g (6.21 mmol; 73%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.77–0.82 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.64–1.69 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.65 (s, 4 H, SiCH₂Br). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.9 (SiCH₂C), 13.1 (SiCH₂Br), 26.9 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 20.9.

C ₆ H ₁₂ Br ₂ Si (272.05)*	Ber.	C 26.49	H 4.45
---	------	---------	--------

1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclopentan (39)

Zu einer Lösung von Natriumiodid (3.27 g, 21.8 mmol) in Aceton (30 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C **27** (1.03 g, 5.62 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 18 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt,

* Die Elementaranalyse konnte aufgrund des zu hohen Halogen-Gehalts (> 40%) nicht durchgeführt werden.

und es wurden 150 ml *n*-Pentan sowie 150 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (2 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 100 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.72 g (4.69 mmol; 83%) einer gelblichen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.77–0.82 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.67–1.72 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.19 (s, 4 H, SiCH₂I). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –17.0 (SiCH₂I), 11.6 (SiCH₂C), 26.9 (SiCH₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 23.9.

C ₆ H ₁₂ I ₂ Si (366.06)	Ber.	C 19.69	H 3.30
	Gef.	C 20.0	H 3.4

1,1-Bis(mercaptomethyl)-1-silacyclohexan (41)

Eine Lösung von **92** (2.47 g, 8.93 mmol) in Diethylether (35 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (2.19 g, 57.7 mmol) in Diethylether (50 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C und anschließend weitere 19 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 2 M Salzsäure (55 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser und 100 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 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 95 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.19 g (6.18 mmol; 69%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.73–0.78 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.21 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H, SH), 1.35–1.43 (m, 2 H, Si(CH₂)₂CH₂C), 1.61–1.69 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 1.80 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H, SiCH₂S). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 3.3 (SiCH₂S), 9.6 (SiCH₂C), 24.2 (SiCH₂CH₂C), 29.5 (Si(CH₂)₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 0.2.

C ₇ H ₁₆ S ₂ Si (192.42)	Ber.	C 43.69	H 8.38	S 33.33
	Gef.	C 43.7	H 8.3	S 33.0

1,1-Bis(hydroxymethyl)-1-silacyclohexan (42)

Zu einer Lösung von **93** (6.04 g, 24.7 mmol) in Methanol (370 ml) wurde innerhalb von 1 min Acetylchlorid (558 mg, 7.11 mmol) getropft und die erhaltene Lösung 19 h unter Rückfluss

erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der verbleibende hochviskose Rückstand wurde aus 15 ml Acetonitril umkristallisiert (Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb 24 h). Nach Entfernen des Lösungsmittels mit einer Spritze wurde das Produkt im Vakuum (0.05 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h) getrocknet. Man erhielt 2.76 g (17.2 mmol; 70%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs. Smp. $39\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.60\text{--}0.64$ (m, 4 H, SiCH_2C), $1.30\text{--}1.38$ (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.58\text{--}1.67$ (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 3.25 (s, 4 H, SiCH_2O), 3.91 (br. s, 2 H, OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.9$ (SiCH_2C), 24.1 ($\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}$), 29.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 49.6 (SiCH_2O). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -7.7$.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (160.29)	Ber.	C 52.45	H 10.06
	Gef.	C 52.1	H 9.8

1,1-Bis(((4-methylphenyl)sulfonyloxy)methyl)-1-silacyclohexan (43)

Zu einer Lösung von *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid (7.30 g, 22.4 mmol) in Dichlormethan (20 ml) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 40 min unter Rühren eine Lösung von **42** (1.63 g, 10.2 mmol) in Dichlormethan (50 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 21 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend tropfenweise mit 25 ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser (8×20 ml) extrahiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene feste Rückstand wurde aus 40 ml siedendem *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1 (v/v)) kristallisiert (Abkühlen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 3 Tagen bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Das Lösungsmittel wurde mittels einer Spritze entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet (0.2 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h). Man erhielt 3.30 g (7.04 mmol; 69%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $77\text{--}78\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.68\text{--}0.73$ (m, 4 H, SiCH_2C), $1.33\text{--}1.40$ (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}$), $1.55\text{--}1.63$ (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.46 (s, 6 H, CH_3), 3.74 (s, 4 H, SiCH_2O), 7.36–7.39 (m, 4 H, *H*-3/*H*-5, C_6H_4), 7.71–7.75 (m, 4 H, *H*-2/*H*-6, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.7$ (SiCH_2C), 21.8 (CH_3), 24.0 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 29.3 ($\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{C}$), 59.3 (SiCH_2O), 128.4 (*C*-2/*C*-6, C_6H_4), 130.3 (*C*-3/*C*-5, C_6H_4), 132.2 (*C*-1, C_6H_4), 145.5 (*C*-4, C_6H_4). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -5.3$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}$ (468.67)	Ber.	C 53.82	H 6.02	S 13.68
	Gef.	C 53.4	H 5.9	S 14.1

1,1-Bis(brommethyl)-1-silacyclohexan (44)

Zu einer Lösung von **42** (1.79 g, 11.2 mmol) in Toluol (60 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C innerhalb von 5 min Phosphortribromid (6.95 g, 25.7 mmol) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 19 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 150 ml *n*-Pentan und 150 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der flüssige Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130–140 °C, 0.9 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.44 g (8.53 mmol; 76%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.77–0.82 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.31–1.38 (m, 2 H, Si(CH₂)₂CH₂C), 1.57–1.65 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.56 (s, 4 H, SiCH₂Br). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.7 (SiCH₂C), 12.7 (SiCH₂Br), 24.1 (SiCH₂CH₂C), 29.4 (Si(CH₂)₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –1.3.

C₇H₁₄Br₂Si (286.08)* Ber. C 29.39 H 4.93

1,1-Bis(iodmethyl)-1-silacyclohexan (45)

Zu einer Lösung von Natriumiodid (2.95 g, 19.7 mmol) in Aceton (30 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C **28** (1.00 g, 5.07 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 17 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurden 150 ml *n*-Pentan sowie 150 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (2 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 100 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.75 g (4.60 mmol; 91%) einer gelblichen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.84–0.88 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.34–1.42 (m, 2 H, Si(CH₂)₂CH₂C), 1.61–1.69 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.15 (s, 4 H, SiCH₂I). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –17.1 (SiCH₂I), 11.6 (SiCH₂C), 24.3 (SiCH₂CH₂C), 29.5 (Si(CH₂)₂CH₂C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.1.

C₇H₁₄I₂Si (380.08) Ber. C 22.12 H 3.71

Gef. C 22.4 H 3.8

* Die Elementaranalyse konnte aufgrund des zu hohen Halogen-Gehalts (> 40%) nicht durchgeführt werden.

1-(Aminomethyl)-1-(hydroxymethyl)-1-silacyclopentan-hydrotosylat (48·HOTos)

Zu einer Lösung von Triphenylphosphin (2.34 g, 8.92 mmol) in Toluol (16 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren **99** (1.69 g, 7.92 mmol) gegeben, und das resultierende Gemisch wurde 24 h bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde in 1 M *p*-Toluolsulfonsäure-Lösung (1.70 g (8.94 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 8 ml Wasser) aufgenommen, und das resultierende Gemisch wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und 15 h bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 20 ml Wasser verdünnt und mit Dichlormethan (3 × 25 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 15 ml Methanol gelöst und die erhaltene Lösung 7 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der verbleibende hochviskose Rückstand wurde aus 5 ml Acetonitril kristallisiert (Abkühlen auf –20 °C und Kristallisation innerhalb von 6 Tagen). Nach Entfernen des Lösungsmittels mit einer Spritze wurde das Produkt mit *n*-Pentan gewaschen (3 × 2 ml) und im Vakuum (0.04 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Man erhielt 1.05 g (3.31 mmol; 42%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs. Smp. 93–94 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.59–0.74 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.48–1.59 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.28 (s, 3 H, CH₃), 2.38 (q, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 2 H, SiCH₂N), 3.36 (s, 2 H, SiCH₂O), 4.22 (br. s, 1 H, OH), 7.10–7.13 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄), 7.47–7.49 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄), 7.56 (br. s, 3 H, NH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.0 (SiCH₂C), 20.8 (CH₃), 24.4 (SiCH₂N), 26.4 (SiCH₂CH₂C), 49.9 (SiCH₂O), 125.5 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄), 128.1 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄), 137.8 (*C*-1, C₆H₄), 145.4 (*C*-4, C₆H₄). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = –358.5. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = 15.5.

C ₁₃ H ₂₃ NO ₄ SSi (317.48)	Ber.	C 49.18	H 7.30	N 4.41	S 10.10
	Gef.	C 48.8	H 7.3	N 4.6	S 10.3

Bis(chlormethyl)dimethylsilan (49)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (124 ml, 310 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei –70 °C (±3 °C, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 5 h zu einer Lösung von Dichlordimethylsilan (20.0 g, 155 mmol) und Bromchlormethan (60.2 g, 465 mmol) in Tetrahydrofuran (190 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach

8. Experimenteller Teil

beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 17 h langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 800 ml Diethylether und 800 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wurde mit 300 ml Diethylether gewaschen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend über eine 22 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhielt 18.8 g (120 mmol; 77%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. $45\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.23$ (s, 6 H, CH_3), 2.87 (s, 4 H, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.9$ (CH_3), 28.1 (CH_2). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.9$.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Si}$ (157.11)	Ber.	C 30.58	H 6.42
	Gef.	C 30.5	H 6.5

Bis(mercaptomethyl)dimethylsilan (50)

Eine Lösung von **101** (6.04 g, 25.5 mmol) in Diethylether (90 ml) wurde unter Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 2 h zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (4.91 g, 129.4 mmol) in Diethylether (150 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend weitere 19 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Sodann wurden nacheinander 2 M Salzsäure (50 ml) und Wasser (100 ml) unter Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 30 min zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($2 \times 200\text{ ml}$) 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 $40\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 3.13 g (20.5 mmol; 81%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.15$ (s, 6 H, CH_3), 1.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, 2 H, SH), 1.72 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, 4 H, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.9$ (CH_3), 5.9 (CH_2). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.1$.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{S}_2\text{Si}$ (152.36)	Ber.	C 31.53	H 7.94	S 42.09
	Gef.	C 31.4	H 7.6	S 41.3

Bis((2-carboxyethylthio)methyl)dimethylsilan (51)

Eine Lösung von **102** (1.35 g, 3.30 mmol) in Ameisensäure (20 ml, 24.4 g, 530 mmol) wurde 19 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in einer Mischung aus Wasser (40 ml) und gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10 ml) gelöst und mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 2 M Salzsäure auf pH = 2 eingestellt und mit Ethylacetat (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten Ethylacetat-Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 800 mg (2.70 mmol; 82%) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.14 (s, 6 H, CH₃), 1.87 (s, 4 H, SiCH₂S), 2.58–2.68 (m, 4 H, CCH₂C), 2.74–2.84 (m, 4 H, SCH₂C), 11.41 (br. s, 2 H, C(O)OH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –3.5 (CH₃), 16.3 (SiCH₂S), 30.5 (SCH₂C), 34.0 (CCH₂C), 178.5 (C(O)OH). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.7.

C ₁₀ H ₂₀ O ₄ S ₂ Si (296.48)	Ber.	C 40.51	H 6.80	S 21.63
	Gef.	C 40.9	H 6.4	S 21.2

Bis(hydroxymethyl)dimethylsilan (52)

Zu einer Lösung von **103** (9.15 g, 44.8 mmol) in Methanol (400 ml) wurde innerhalb von 1 min Acetylchlorid (563 mg, 7.17 mmol) getropft, und die erhaltene Lösung wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der verbleibende Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhielt 3.96 g (32.9 mmol; 73%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 65–66 °C/0.2 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = –0.03 (s, 6 H, CH₃), 3.17 (d, ³J_{HH} = 4.3 Hz, 4 H, CH₂), 3.91 (t, ³J_{HH} = 4.3 Hz, 2 H, OH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = –6.2 (CH₃), 51.4 (CH₂). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]DMSO): δ = –2.7.

C ₄ H ₁₂ O ₂ Si (120.22)	Ber.	C 39.96	H 10.06
	Gef.	C 39.9	H 9.9

Bis(hydroxymethyl)bis(mercaptomethyl)silan (53)

Eine Lösung von **107** (3.00 g, 8.51 mmol) in Diethylether (35 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 90 min zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (1.94 g, 51.1 mmol) in Diethylether (60 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C und anschließend weitere 21 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 2 M Salzsäure (50 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 1 h zugetropft, und die

8. Experimenteller Teil

Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser und 150 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 160–175 °C, 0.03 mbar) unterworfen. Man erhielt 905 mg (4.91 mmol; 58%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.47 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H, SH), 1.88 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 4 H, SiCH₂S), 2.84 (s, 2 H, OH), 3.70 (s, 4 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 1.0 (SiCH₂S), 50.9 (SiCH₂O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -4.7.

C ₄ H ₁₂ O ₂ S ₂ Si (184.36)	Ber.	C 26.06	H 6.56	S 34.79
	Gef.	C 26.2	H 6.7	S 34.7

(Hydroxymethyl)tris(mercaptomethyl)silan (54)

Eine Lösung von **108** (1.30 g, 3.53 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (803 mg, 21.2 mmol) in Diethylether (25 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C und anschließend weitere 21 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 2 M Salzsäure (20 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 60 ml Wasser und 60 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 60 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 160–175 °C, 0.04 mbar) unterworfen. Man erhielt 559 mg (2.79 mmol; 79%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3 H, SH), 1.90 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 6 H, SiCH₂S), 1.93 (s, 1 H, OH), 3.67 (s, 2 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 1.4 (SiCH₂S), 50.5 (SiCH₂O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -0.4.

C ₄ H ₁₂ OS ₃ Si (200.42)	Ber.	C 23.97	H 6.03	S 48.00
	Gef.	C 24.2	H 5.7	S 48.0

Tris(hydroxymethyl)(mercaptomethyl)silan (55)

Zu einer Lösung von **109** (2.00 g, 5.94 mmol) in Methanol (90 ml) wurde innerhalb von 1 min Acetylchlorid (63.0 mg, 803 μmol) getropft, und die erhaltene Lösung wurde 23 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der

8. Experimenteller Teil

verbleibende hochviskose Rückstand wurde aus 10 ml siedendem Acetonitril umkristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 24 h bei –20 °C). Nach Entfernen des Lösungsmittels mit einer Spritze wurde das Produkt im Vakuum (0.08 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Man erhielt 758 mg (4.50 mmol; 76%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 1.72 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2 H, SiCH₂S), 2.07 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1 H, SH), 3.37 (s, 6 H, SiCH₂O), 3.99 (br. s, 3 H OH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = –0.1 (SiCH₂S), 47.8 (SiCH₂O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₆]DMSO): δ = –6.0.

C ₄ H ₁₂ O ₃ SSi (168.29)	Ber.	C 28.55	H 7.19	S 19.05
	Gef.	C 28.2	H 7.4	S 18.5

Tetrakis((4-carboxyphenylthio)methyl)silan (57)

Eine Lösung von **7** (1.00 g, 2.48 mmol) in 5 ml Dichlormethan wurde unter Rühren bei 0 °C zu einer Mischung von 4-Mercaptobenzoessäure (1.53 g, 9.92 mmol) und Triethylamin (1.54 g, 15.2 mmol) in Dichlormethan (75 ml) gegeben, und die entstandene Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C und anschließend weitere 16 h bei 20 °C gerührt. Die Suspension wurde mit Dichlormethan (100 ml) und 1 M Salzsäure (100 ml) versetzt, und das resultierende Gemisch wurde 10 min bei 20 °C gerührt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 270 ml Aceton/Wasser (5:1 (v/v)) aufgenommen, und die Suspension wurde 90 min unter Rückfluss erhitzt und auf 20 °C abgekühlt. Der unlösliche Feststoff wurde abfiltriert, mit Aceton (2 × 20 ml) gewaschen und im Vakuum (0.5 mbar, 45 °C, 7 h) getrocknet. Man erhielt 1.68 g (2.41 mmol, 97%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 328–329 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.07 (s, C(O)(CH₃)₂),* 2.70 (s, 8 H, CH₂), 7.37–7.39 (m, 8 H, H-2/H-6, C₆H₄), 7.84–7.85 (m, 8 H, H-3/H-5, C₆H₄), 12.86 (s, 4 H, OH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = 12.4 (CH₂), 30.7 (C(O)(CH₃)₂),* 125.1 (C-2/C-6, C₆H₄), 127.2 (C-4, C₆H₄), 129.8 (C-3/C-5, C₆H₄), 144.9 (C-1, C₆H₄), 167.0 (C(O)OH), C(O)(CH₃)₂ nicht detektiert.* — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.0.

C ₃₂ H ₂₈ O ₈ S ₄ Si (696.92)*	Ber.	C 55.15	H 4.05	S 18.40
	Gef.	C 54.5	H 4.0	S 18.2

* Das isolierte Produkt besaß einen Restgehalt von ca. 0.5% Aceton, welches auch durch mehrstündiges Trocknen im Vakuum nicht vollständig entfernt werden konnte. Der geringe Anteil an Aceton spiegelt sich auch in den NMR-Spektren und der Abweichung des Kohlenstoff-Gehalts bei der Elementaranalyse wider.

8. Experimenteller Teil

4-((2-Fluor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure-Hemiaceton(58·0.5(CH₃)₂CO)

Eine Lösung von Natriumperiodat (7.20 g, 33.7 mmol) und Ammoniumacetat (2.60 g, 33.7 mmol) in Wasser (300 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C zu einer Lösung von **120** (3.00 g, 8.40 mmol) in Aceton (420 ml) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung 6 Tage bei 20 °C gerührt. Das organische Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der wässrige Rückstand wurde mit 2 M Salzsäure auf pH = 3 eingestellt. Die erhaltene Suspension wurde mit 400 ml Essigsäureethylester versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (2 × 400 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 340 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 µm, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Aceton (2:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der viskose Rückstand wurde aus 82 ml *n*-Hexan/Aceton/Wasser (30:10:1 (v/v/v)) umkristallisiert (Langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei 20 °C und Kristallisation innerhalb von 8 Tagen). Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan (3 × 10 ml) gewaschen und im Vakuum (0.05 mbar, 20 °C, 6 h) getrocknet. Man erhielt 1.92 g (6.31 mmol; 75%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs. Smp. 73–74 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.57 (s, 6 H, SiCH₃), 2.07 (s, 3 H, C(O)(CH₃)₂), 7.14–7.16 (m, 1 H, *H*-3, C₅H₃N), 7.48–7.53 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄), 7.77–7.86 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄), 8.01–8.05 (m, 1 H, *H*-4, C₅H₃N), 8.06 (br. s, 2 H, BOH), 8.29–8.30 (m, 1 H, *H*-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = –3.0 (SiCH₃), 30.7 (C(O)(CH₃)₂), 109.3 (d, ²J_{CF} = 35.2 Hz, *C*-3, C₅H₃N), 131.0 (d, ⁴J_{CF} = 4.6 Hz, *C*-5, C₅H₃N), 132.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄), 133.5 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄), 138.5 (*C*-1, C₆H₄), 147.6 (d, ³J_{CF} = 7.5 Hz, *C*-4, C₅H₃N), 152.5 (d, ³J_{CF} = 13.7 Hz, *C*-6, C₅H₃N), 164.0 (d, ¹J_{CF} = 236.9 Hz, *C*-2, C₅H₃N), 206.4 (C(O)(CH₃)₂), BC nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (160.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 27.2. — ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = –67.6. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = –8.5 (d, ⁵J_{SiF} = 1.8 Hz). ¹³C-VACP/MAS-NMR: δ = –4.7 (SiCH₃), 28.8 (C(O)(CH₃)₂), 111.9 (*C*-3, C₅H₃N), 131.2 (*C*-5, C₅H₃N), 133.9 (2 C), 136.9, 137.7 und 138.7 (*C*-2/*C*-3/*C*-4/*C*-5/*C*-6, C₆H₄), 140.0 (*C*-1, C₆H₄), 148.9 (*C*-4, C₅H₃N), 151.1 (*C*-6, C₅H₃N), 164.6 (*C*-2, C₅H₃N), 206.9 (C(O)(CH₃)₂). — ¹⁵N-VACP/MAS-NMR: δ = –116.5. — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: δ = –9.3.

C _{14.5} H ₁₈ BFNO _{2.5} Si (304.20)	Ber.	C 57.25	H 5.96	N 4.60
	Gef.	C 57.1	H 5.8	N 4.7

4-((2-Chlor-5-pyridyl)dimethylsilyl)phenylboronsäure (59)

Eine Lösung von Natriumperiodat (13.7 g, 64.1 mmol) und Ammoniumacetat (5.00 g, 64.9 mmol) in Wasser (600 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C zu einer Lösung von **123** (6.00 g, 16.1 mmol) in Aceton (840 ml) gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung 10 Tage bei 20 °C gerührt. Das organische Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der wässrige Rückstand wurde mit 2 M Salzsäure auf pH = 3 eingestellt. Die erhaltene Suspension wurde mit 600 ml Essigsäureethylester versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (2 × 600 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 340 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 µm, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Aceton (2:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde aus 100 ml *n*-Hexan/Aceton/Wasser (700:300:1 (v/v/v)) umkristallisiert (Langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei 20 °C und Kristallisation innerhalb von 10 Tagen). Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan (2 × 10 ml) gewaschen und im Vakuum (0.05 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Man erhielt 3.49 g (12.0 mmol; 74%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs. Smp. 185–186 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.57 (s, 6 H, SiCH₃), 7.47–7.53 (m, 3 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄; *H*-3, C₅H₃N), 7.77–7.86 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄), 7.88 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 1 H, *H*-4, C₅H₃N), 8.06 (br. s, 2 H, BOH), 8.45 (dd, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1 H, *H*-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = –3.1 (SiCH₃), 123.9 (*C*-3, C₅H₃N), 132.4 (*C*-5, C₅H₃N), 132.9 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄), 133.5 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄), 138.2 (*C*-1, C₆H₄), 145.1 (*C*-4, C₅H₃N), 151.6 (*C*-2, C₅H₃N), 154.4 (*C*-6, C₅H₃N), BC nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (160.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 27.6. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = –8.3.

C ₁₃ H ₁₅ BClNO ₂ Si (291.62)	Ber.	C 53.54	H 5.18	N 4.80
	Gef.	C 53.5	H 5.1	N 4.8

(2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (60)

Zu einer Mischung aus **127** (1.20 g, 6.14 mmol) und Tetrabutylammoniumiodid (125 mg, 246 µmol) in Acetonitril/1,2-Dimethoxyethan (49 ml, 2:1 (v/v)), Aceton (10.7 g, 184 mmol) und 0.1 M wässriger Kaliumcarbonat-Lösung (12 ml) wurden Oxone (2 KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄) (11.3 g, 18.4 mmol in 49 ml einer 4·10⁻⁴ M wässrigen EDTA-Lösung) und Kaliumcarbonat (11.3 g, 81.8 mmol in 49 ml Wasser) gleichzeitig voneinander getrennt bei

8. Experimenteller Teil

20 °C innerhalb von 2 h getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 15 h bei 20 °C gerührt. Es wurden 150 ml Dichlormethan zugegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zügig mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 620 mm; Innendurchmesser, 25 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester/Triethylamin (90:10:3 (v/v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 655 mg (3.10 mmol; 50%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.366 (s, 3 H, CH_3), 0.368 (s, 3 H, CH_3), 0.92 (δ_{M}), 1.28 (δ_{N}), 2.34 (δ_{A}), 2.71 (δ_{B}) und 2.92 (δ_{G}) ($^2J_{\text{AB}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{AG,trans}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{BG,cis}} = 4.0$ Hz, $^4J_{\text{BN}} = 0.8$ Hz, $^3J_{\text{GM}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{GN}} = 5.8$ Hz, $^2J_{\text{MN}} = 14.5$ Hz, 5 H, $\text{SiCH}_\text{M}\text{H}_\text{N}\text{CH}_\text{G}(\text{O})\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 6.89–6.92 (m, 1 H, *H*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.85–7.90 (m, 1 H, *H*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 8.26–8.27 (m, 1 H, *H*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = –2.69 und –2.65 (CH_3), 20.0 ($\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 48.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 49.7 ($\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 109.3 (d, $^2J_{\text{CF}} = 34.9$ Hz, *C*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 130.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.7$ Hz, *C*-5, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 146.3 (d, $^3J_{\text{CF}} = 7.3$ Hz, *C*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 152.4 (d, $^3J_{\text{CF}} = 13.4$ Hz, *C*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 164.6 (d, $^1J_{\text{CF}} = 240.7$ Hz, *C*-2, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3): δ = –66.8. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): δ = –4.1 (d, $^5J_{\text{SiF}} = 1.8$ Hz). — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 7.9$ min, m/z (%) 211 (2) [M^+], 196 (57) [($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$], 154 (100) [($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$) $^+$], 115 (48) [($\text{M} - \text{C}_5\text{H}_3\text{FN}$) $^+$].

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{FNOSi}$ (211.31)	Ber.	C 56.84	H 6.68	N 6.63
	Gef.	C 57.0	H 6.5	N 7.1

(2-Chlor-5-pyridyl)dimethyl(oxiran-2-ylmethyl)silan (**61**)

Zu einer Mischung aus **128** (995 mg, 4.70 mmol) und Tetrabutylammoniumiodid (69.0 mg, 187 μmol) in Acetonitril/1,2-Dimethoxyethan (37.5 ml, 2:1 (v/v)), Aceton (8.19 g, 141 mmol) und 0.1 M wässriger Kaliumcarbonat-Lösung (9.5 ml) wurden Oxone (2 $\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) (8.67 g, 14.1 mmol in 37.5 ml einer $4 \cdot 10^{-4}$ M wässrigen EDTA-Lösung) und Kaliumcarbonat (8.64 g, 62.5 mmol in 37.5 ml Wasser) gleichzeitig voneinander getrennt bei 20 °C innerhalb von 4 h getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 15 h bei 20 °C gerührt. Es wurden 100 ml Dichlormethan zugegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat

8. Experimenteller Teil

getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zügig mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 640 mm; Innendurchmesser, 25 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester/Triethylamin (90:10:3 (v/v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 594 mg (2.61 mmol; 55%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 125–130 °C/0.03 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.355 (s, 3 H, CH_3), 0.358 (s, 3 H, CH_3), 0.92 (δ_{M}), 1.27 (δ_{N}), 2.33 (δ_{A}), 2.70 (δ_{B}) und 2.91 (δ_{G}) ($^2J_{\text{AB}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{AG,trans}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{BG,cis}} = 4.0$ Hz, $^4J_{\text{BN}} = 0.8$ Hz, $^3J_{\text{GM}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{GN}} = 5.8$ Hz, $^2J_{\text{MN}} = 14.5$ Hz, 5 H, $\text{SiCH}_\text{M}\text{H}_\text{N}\text{CH}_\text{G}(\text{O})\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 7.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1 H, *H*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.72 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, *H*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 8.41 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1 H, *H*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = –2.84 und –2.79 (CH_3), 19.9 ($\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 48.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 49.6 ($\text{SiCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$), 123.9 (*C*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 131.7 (*C*-5, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 143.8 (*C*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 152.7 (*C*-2, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 154.0 (*C*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): δ = –3.8. — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 7.3$ min, m/z (%) 212 (29) $[(\text{M} - \text{CH}_3)^+]$, 170 (48) $[(\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O})^+]$, 115 (100) $[(\text{M} - \text{C}_5\text{H}_3\text{ClN})^+]$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNOSi}$ (227.77)	Ber.	C 52.73	H 6.20	N 6.15
	Gef.	C 52.7	H 6.00	N 6.7

Tris(acetylthiomethyl)methylsilan (62)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (15.5 g, 136 mmol) in Tetrahydrofuran (400 ml) wurde **13** (5.76 g, 30.0 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 19 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurde mit 500 ml Diethylether und 400 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 \times 300 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 140–150 °C, 0.07 mbar) unterworfen. Man erhielt 8.57 g (27.6 mmol; 92%) einer gelben Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.16 (s, 3 H, CH_3), 2.18 (s, 6 H, CH_2), 2.31 (s, 9 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = –5.4 (CH_3), 10.8 (CH_2), 30.1 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 195.6 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = 3.4.

8. Experimenteller Teil

$C_{10}H_{18}O_3S_3Si$ (310.53)	Ber.	C 38.68	H 5.75	S 30.98
	Gef.	C 38.7	H 5.8	S 30.9

Tris(acetoxymethyl)methylsilan (63)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (9.68 g, 118 mmol) in Dimethylformamid (65 ml) wurde **13** (5.00 g, 26.1 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert, und der Rückstand wurde mit 100 ml Diethylether und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 105 °C, 0.3 mbar) unterworfen. Man erhielt 5.87 g (22.4 mmol; 86%) einer gelblichen Flüssigkeit. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.17 (s, 3 H, CH_3), 2.01 (s, 9 H, $C(O)CH_3$), 3.87 (s, 6 H, CH_2). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = -8.2 (CH_3), 20.5 ($C(O)CH_3$), 53.9 (CH_2), 171.6 ($C(O)CH_3$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -4.1.

$C_{10}H_{18}O_6Si$ (262.33)	Ber.	C 45.79	H 6.92
	Gef.	C 45.7	H 6.6

Methyltris(phthalimidomethyl)silan (64)

Zu einer Mischung aus Kaliumphthalimid (8.70 g, 47.0 mmol), 18-Krone-6 (522 mg, 1.97 mmol) und Dimethylformamid (80 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren **13** (3.00 g, 15.7 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 19 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert, und der Rückstand wurde mit 100 ml Dichlormethan und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus 50 ml Dichlormethan umkristallisiert (langsam Verdampfen des Lösungsmittels bei 20 °C und Kristallisation innerhalb von 25 Tagen). Nach Entfernen des restlichen Lösungsmittels mit einer Spritze wurde das Produkt im Vakuum (0.1 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Man erhielt 7.40 g (14.1 mmol; 90%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs. Smp. 194–195 °C. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.22 (s, 3 H, CH_3), 3.44 (s, 6 H, CH_2), 7.61–7.65 (m, 6 H, $H-3/H-4$, C_6H_4), 7.68–7.72 (m, 6 H, $H-2/H-5$, C_6H_4). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ =

8. Experimenteller Teil

–4.7 (CH₃), 26.9 (CH₂), 123.0 (C-2/C-5, C₆H₄), 132.2 (C-1/C-6, C₆H₄), 133.7 (C-3/C-4, C₆H₄), 168.5 (NC(O)C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.8.

C ₂₈ H ₂₁ N ₃ O ₆ Si (523.58)	Ber.	C 64.23	H 4.04	N 8.03
	Gef.	C 64.0	H 4.0	N 8.0

(Acetoxymethyl)bis(chlormethyl)methylsilan (65)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (4.28 g, 52.2 mmol) und 18-Krone-6 (185 mg, 700 μmol) in Dimethylformamid (75 ml) wurde **13** (10.0 g, 52.2 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert, und der Rückstand wurde mit 200 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 440 mm; Innendurchmesser, 40 mm; Kieselgel, 32–63 μm, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 5.57 g (25.9 mmol; 50%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.29 (s, 3 H, CH₃), 2.03 (s, 3 H, C(O)CH₃), 2.96 (s, 4 H, SiCH₂Cl), 3.94 (s, 2 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –8.5 (CH₃), 20.5 (C(O)CH₃), 25.9 (SiCH₂Cl), 53.2 (SiCH₂O), 171.6 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 0.2.

C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ Si (215.15)	Ber.	C 33.50	H 5.62
	Gef.	C 33.6	H 5.4

(Acetoxymethyl)bis(acetylthiomethyl)methylsilan (67)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (7.40 g, 64.8 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) wurde **65** (4.65 g, 21.6 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 250 ml Diethylether und 250 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 250 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 120–140 °C, 0.03 mbar) unterworfen. Man

8. Experimenteller Teil

erhielt 5.66 g (19.2 mmol; 89%) einer gelben Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.13$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.99 (s, 3 H, OC(O)CH_3), 2.17 (s, 4 H, SiCH_2S), 2.28 (s, 6 H, SC(O)CH_3), 3.79 (s, 2 H, SiCH_2O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.6$ (SiCH_3), 9.9 (SiCH_2S), 20.6 (OC(O)CH_3), 30.0 (SC(O)CH_3), 54.2 (SiCH_2O), 171.4 (OC(O)C), 195.6 (SC(O)C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.1$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}$ (294.47)	Ber.	C 40.79	H 6.16	S 21.78
	Gef.	C 41.1	H 6.1	S 21.1

Bis(acetylthiomethyl)(chlormethyl)methylsilan (68)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (3.10 g, 27.1 mmol) in Tetrahydrofuran (80 ml) wurde **13** (2.60 g, 13.6 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 50 ml Diethylether und 50 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 320 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten ersten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 2.23 g (8.23 mmol; 61%) einer gelblichen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.20$ (s, 3 H, SiCH_3), 2.22 (s, 4 H, SiCH_2S), 2.30 (s, 6 H, SC(O)CH_3), 2.84 (s, 2 H, SiCH_2Cl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.6$ (SiCH_3), 9.8 (SiCH_2S), 27.4 (SiCH_2Cl), 30.0 (SC(O)CH_3), 195.6 (SC(O)C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.3$.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{S}_2\text{Si}$ (270.88)	Ber.	C 35.47	H 5.58	S 23.68
	Gef.	C 35.4	H 5.4	S 23.6

rac-(Acetoxymethyl)(acetylthiomethyl)(chlormethyl)methylsilan (rac-69)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (2.93 g, 25.7 mmol) in Tetrahydrofuran (60 ml) wurde **65** (5.53 g, 25.7 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 5 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 100 ml Diethylether und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und

8. Experimenteller Teil

das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 440 mm; Innendurchmesser, 40 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten ersten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 3.99 g (15.7 mmol; 61%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.22$ (s, 3 H, SiCH_3), 2.02 (s, 3 H, OC(O)CH_3), 2.24 (s, 2 H, SiCH_2S), 2.31 (s, 3 H, SC(O)CH_3), 2.88 (s, 2 H, SiCH_2Cl), 3.88 (s, 2 H, SiCH_2O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.5$ (SiCH_3), 9.1 (SiCH_2S), 20.6 (OC(O)CH_3), 26.9 (SiCH_2Cl), 30.0 (SC(O)CH_3), 53.7 (SiCH_2O), 171.5 (OC(O)C), 195.7 (SC(O)C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.8$.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{SSi}$ (254.81)	Ber.	C 37.71	H 5.93	S 12.58
	Gef.	C 37.5	H 6.0	S 12.0

rac-(Acetoxymethyl)(acetylthiomethyl)methyl(phthalimidomethyl)silan (*rac*-70)

Zu einer Mischung aus Kaliumphthalimid (2.85 g, 15.4 mmol), 18-Krone-6 (157 mg, 594 μmol) und Dimethylformamid (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren *rac*-69 (3.92 g, 15.4 mmol) gegeben, und das resultierende Gemisch wurde 29 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert und der Rückstand mit 130 ml Diethylether und 130 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 \times 130 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 370 mm; Innendurchmesser, 20 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (1:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 4.79 g (13.1 mmol; 85%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.19$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.91 (s, 3 H, OC(O)CH_3), 2.26 (s, 5 H, SiCH_2S und SC(O)CH_3), 3.256 (s, 1 H, $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.258 (s, 1 H, $\text{SiCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{N}$), 3.871 (s, 1 H, $\text{SiCH}_\text{M}\text{H}_\text{N}\text{O}$), 3.874 (s, 1 H, $\text{SiCH}_\text{M}\text{H}_\text{N}\text{O}$), 7.64–7.67 (m, 2 H, *H*-3/*H*-4, C_6H_4), 7.75–7.78 (m, 2 H, *H*-2/*H*-5, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.2$ (SiCH_3), 10.2 (SiCH_2S), 20.4 (OC(O)CH_3), 25.3 (SiCH_2N), 29.9 (SC(O)CH_3), 54.8 (SiCH_2O), 123.0 (*C*-2/*C*-5, C_6H_4), 132.0 (*C*-1/*C*-6, C_6H_4), 133.8 (*C*-3/*C*-4, C_6H_4), 168.3 (NC(O)C), 171.5 (OC(O)C), 195.7 (SC(O)C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.4$.

8. Experimenteller Teil

$C_{16}H_{19}NO_5SSi$ (365.48)	Ber.	C 52.58	H 5.24	N 3.83	S 8.77
	Gef.	C 52.7	H 5.3	N 3.9	S 8.8

rac-(Acetoxymethyl)(acetylthiomethyl)(azidomethyl)methylsilan (*rac*-71)

Zu einer Mischung aus Natriumazid (3.65 g, 56.1 mmol), Natriumcarbonat (230 mg, 2.17 mmol) und Aceton (10 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren *rac*-69 (4.54 g, 17.8 mmol) gegeben, und das resultierende Gemisch wurde 8 Tage bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit 25 ml Aceton gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 440 mm; Innendurchmesser, 40 mm; Kieselgel, 32–63 μ m, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 3.42 g (13.1 mmol; 74%) einer gelblichen Flüssigkeit. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.19 (s, 3 H, $SiCH_3$), 2.03 (s, 3 H, $OC(O)CH_3$), 2.19 (s, 2 H, $SiCH_2S$), 2.31 (s, 3 H, $SC(O)CH_3$), 2.96 (s, 2 H, $SiCH_2N$), 3.84 (s, 2 H, $SiCH_2O$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = -7.3 ($SiCH_3$), 9.2 ($SiCH_2S$), 20.6 ($OC(O)CH_3$), 30.0 ($SC(O)CH_3$), 38.4 ($SiCH_2N$), 53.9 ($SiCH_2O$), 171.5 ($OC(O)C$), 195.7 ($SC(O)C$). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, $CDCl_3$): δ = -321.3 (CH_2NNN), -169.2 (CH_2NNN), -129.6 (CH_2NNN). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.3.

$C_8H_{15}N_3O_3SSi$ (261.38)	Ber.	C 36.76	H 5.78	N 16.08	S 12.27
	Gef.	C 36.9	H 5.9	N 16.2	S 11.7

Bis[μ_4 -{2-(hydroxymethyl- κO : κO)-2-methyl-2-sila-1,3-propandiolato(3-)- κO : κO : κO , $\kappa O'$: $\kappa O'$ }]decakis(ethanolato)tetratitan(IV) (72)

Eine Lösung von 15 (958 mg, 7.03 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde bei 20 °C innerhalb von 5 min zu einer Lösung von Tetraethoxytitan(IV) (3.22 g, 14.1 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft und die entstandene Reaktionsmischung 2 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der erhaltene feste Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.5 mbar, 20 °C, 2 h) und aus 5 ml Diethylether kristallisiert (Kristallisation innerhalb von 24 h bei -20 °C). Nach Entfernen des Lösungsmittels mit einer Spritze wurde das Produkt im Vakuum (0.6 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Man erhielt 2.27 g (2.50 mmol; 71%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs. Smp. 96–97 °C. — ^{13}C -VACP/MAS-NMR: δ = -10.3 (2 C, $SiCH_3$), 20.7 (6 C) und 21.9 (4 C,

CCH₃), 27.7 (6 C, SiCH₂O), 64.8 (2 C), 68.2 (2 C), 70.2 (2 C), 72.6 (2 C) und 73.0 (2 C, OCH₂C). — ²⁹Si-VACP/MAS-NMR: $\delta = -25.3$.

C ₂₈ H ₆₈ O ₁₆ Si ₂ Ti ₄ (908.53)	Ber.	C 37.02	H 7.54
	Gef.	C 37.1	H 7.5

Tris(chlormethyl)phenylsilan (73)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (109 ml, 273 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 6 h zu einer Lösung von Trichlorphenylsilan (19.1 g, 90.3 mmol) und Bromchlormethan (52.8 g, 408 mmol) in Tetrahydrofuran (160 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 16 h langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt, und die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 \times 400 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $105\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.1 mbar) unterworfen. Man erhielt 19.0 g (74.9 mmol; 83%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.29$ (s, 6 H, CH₂), 7.40–7.49 (m, 3 H, *H*-3/*H*-4/*H*-5, C₆H₅), 7.65–7.68 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.5$ (CH₂), 128.4 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 131.2 (*C*-4, C₆H₅), 134.0 (*C*-1, C₆H₅), 134.6 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -8.2$.
C₉H₁₁Cl₃Si (253.63)* Ber. C 42.62 H 4.37

Tris(acetylthiomethyl)phenylsilan (74)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (19.4 g, 170 mmol) in Tetrahydrofuran (500 ml) wurde **73** (9.50 g, 37.5 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 22 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 250 ml Diethylether und 160 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 \times 150 ml) extrahiert und

* Die Elementaranalyse konnte aufgrund des zu hohen Halogen-Gehalts (> 40%) nicht durchgeführt werden.

8. Experimenteller Teil

verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 245 °C, 0.7 mbar) unterworfen. Man erhielt 12.0 g (32.2 mmol; 86%) einer gelben Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (s, 9 H, CH₃), 2.47 (s, 6 H, CH₂), 7.33–7.43 (m, 3 H, H-3/H-4/H-5, C₆H₅), 7.47–7.52 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₅). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.8 (CH₂), 30.1 (CH₃), 128.2 (C-3/C-5, C₆H₅), 130.7 (C-4, C₆H₅), 131.1 (C-1, C₆H₅), 134.1 (C-2/C-6, C₆H₅), 195.4 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -4.8.

C ₁₅ H ₂₀ O ₃ S ₃ Si (372.61)	Ber.	C 48.35	H 5.41	S 25.82
	Gef.	C 48.4	H 5.4	S 26.2

(1,1'-Biphenyl)-4-yltris(chlormethyl)silan (75)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (35 ml, 87.5 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei -70 °C (±5 °C, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 4 h zu einer Lösung von (1,1'-Biphenyl)-4-yltrichlorsilan (8.30 g, 28.9 mmol) und Bromchlormethan (16.8 g, 129.8 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 16 h langsam auf 20 °C erwärmt und das Lösungsmittel sodann unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt, und die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 580 mm; Innendurchmesser, 35 mm; Kieselgel, 32–63 μm, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (19:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 5.08 g (15.4 mmol; 53%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 47–48 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.32 (s, 6 H, CH₂), 7.34–7.40 (m, 1 H, H-4, C₆H₅), 7.42–7.48 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₅), 7.57–7.61 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₅), 7.64–7.67 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₄), 7.73–7.76 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 24.5 (CH₂), 127.0 (C-4, C₆H₄), 127.1 und 127.2 (C-2/C-6, C₆H₅; C-2/C-6, C₆H₄), 127.9 (C-4,

8. Experimenteller Teil

C₆H₅), 128.9 (C-3/C-5, C₆H₅), 135.1 (C-3/C-5, C₆H₄), 140.4 (C-1, C₆H₅) und 144.0 (C-1, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -8.0.

C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ Si (329.73)	Ber.	C 54.64	H 4.59
	Gef.	C 54.8	H 4.5

Tris(acetylthiomethyl)(1,1'-biphenyl)-4-ylsilan (76)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (7.10 g, 62.2 mmol) in Tetrahydrofuran (180 ml) wurde **75** (4.00 g, 12.1 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 19 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 90 ml Diethylether und 60 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 290 mm; Innendurchmesser 50 mm; Kieselgel, 32–63 μm, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (6:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 4.24 g (9.45 mmol; 78%) einer hochviskosen gelben Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.31 (s, 9 H, CH₃), 2.51 (s, 6 H, CH₂), 7.31–7.37 (m, 1 H, H-4, C₆H₅), 7.40–7.46 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₅), 7.56–7.63 (m, 6 H, H-2/H-6, C₆H₅; H-2/H-3/H-5/H-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.8 (CH₂), 30.0 (CH₃), 126.8 und 127.0 (C-2/C-6, C₆H₅; C-2/C-6, C₆H₄), 127.7 (C-4, C₆H₅), 128.8 (C-3/C-5, C₆H₅), 129.7 (C-4, C₆H₄), 134.6 (C-3/C-5, C₆H₄), 140.3 (C-1, C₆H₅), 143.3 (C-1, C₆H₄), 195.3 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -4.7.

C ₂₁ H ₂₄ O ₃ S ₃ Si (448.70)	Ber.	C 56.21	H 5.39	S 21.44
	Gef.	C 55.9	H 5.3	S 22.2

Tris(acetylthiomethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (77)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (12.0 g, 105 mmol) in Tetrahydrofuran (310 ml) wurde **2** (8.00 g, 23.3 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 100 ml Essigsäureethylester und 100 ml halbgesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die

8. Experimenteller Teil

vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 370 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester/Triethylamin (10:9:1 (v/v/v)) als Eluens gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhielt man 8.57 g (18.5 mmol; 79%) einer orangeroten Flüssigkeit, die innerhalb von 24 h bei 20 °C zu einem gelben Feststoff erstarrte. Smp. 52–53 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.02 (s, 9 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.04 (s, 6 H, CH_2), 3.36 (s, 6 H, *o*- OCH_3), 3.40 (s, 3 H, *p*- OCH_3), 6.02 (s, 2 H, *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 12.2 (CH_2), 29.7 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 54.7 (*p*- OCH_3), 54.8 (*o*- OCH_3), 90.7 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 98.2 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 165.1 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 167.1 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 194.8 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = -6.3.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_3\text{Si}$ (462.68)	Ber.	C 46.73	H 5.66	S 20.79
	Gef.	C 46.6	H 5.6	S 21.5

Isopropoxytris(mercaptomethyl)silan (78)

Zu einer Lösung von **24** (1.50 g, 4.46 mmol) in Isopropanol (5 ml) wurde bei 20 °C 2 M etherische Chlorwasserstoff-Lösung (0.2 ml, 400 μmol) gegeben und die erhaltene Lösung 3 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 75–100 °C, 1 mbar) unterworfen, um den Großteil an 1,3,5-Trimethoxybenzol abzutrennen. Der Rückstand wurde mittels einer weiteren Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 100–130 °C, 1 mbar) gereinigt. Man erhielt 434 mg (1.90 mmol; 43%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 6 H, CH_3), 1.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3 H, *SH*), 1.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, CH_2), 4.16 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 3.4 (CH_2), 25.6 (CH_3), 66.9 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = 0.2.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OS}_3\text{Si}$ (228.48)	Ber.	C 31.54	H 7.06	S 42.10
	Gef.	C 31.5	H 7.0	S 42.1

Tris(mercaptomethyl)(1-octyloxy)silan (79)

Zu einer Lösung von **24** (1.50 g, 4.46 mmol) in 1-Octanol (5 ml) wurde bei 20 °C 2 M etherische Chlorwasserstoff-Lösung (0.2 ml, 400 μmol) gegeben und die erhaltene Lösung 18 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 80 °C/0.06 mbar abdestilliert und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 75–105 °C, 0.04 mbar) unterworfen,

8. Experimenteller Teil

um den Großteil an 1,3,5-Trimethoxybenzol abzutrennen. Der Rückstand wurde mittels einer weiteren Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 140–145 °C, 0.04 mbar) gereinigt. Man erhielt 1.11 g (3.72 mmol; 83%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3 H, CH_3), 1.13–1.33 (m, 10 H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3 H, SH), 1.50–1.60 (m, 2 H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6 H, SiCH_2S), 3.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{O}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.0$ (SiCH_2S), 14.1 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{O}$), 22.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{O}$), 25.7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{O}$), 29.2 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{O}$), 29.3 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}$), 31.8 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 32.5 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 64.4 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{O}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.0$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{OS}_3\text{Si}$ (298.61)	Ber.	C 44.25	H 8.78	S 32.22
	Gef.	C 44.3	H 8.9	S 32.5

Tris(acetoxymethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (80)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (6.58 g, 80.2 mmol) in Dimethylformamid (45 ml) wurde **2** (6.00 g, 17.5 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 15 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert, und der Rückstand wurde mit 80 ml Essigsäureethylester und 80 ml halbgesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 × 80 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 560 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester/Triethylamin (10:9:1 (v/v/v)) als Eluens gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhielt man 3.90 g (9.41 mmol; 54%) einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.84$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.30 (s, 6 H, *o*- OCH_3), 3.42 (s, 3 H, *p*- OCH_3), 4.66 (s, 6 H, CH_2), 6.01 (s, 2 H, *H*-3/*H*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.4$ ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 54.4 (CH_2), 54.7 (*p*- OCH_3), 54.9 (*o*- OCH_3), 90.8 (*C*-3/*C*-5, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 97.2 (*C*-1, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 165.2 (*C*-4, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 167.1 (*C*-2/*C*-6, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3$), 170.8 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -12.9$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{Si}$ (414.48)	Ber.	C 52.16	H 6.32
	Gef.	C 52.1	H 6.4

Tris(iodmethyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)silan (81)

Zu einer Lösung von Natriumiodid (5.23 g, 34.9 mmol) in Aceton (40 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C **2** (2.00 g, 5.82 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 42 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und es wurden 350 ml Essigsäureethylester sowie 150 ml halbgesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (2 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus siedendem *n*-Hexan (150 ml) umkristallisiert (Abkühlen auf 4 °C und Kristallisation innerhalb 24 h). Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem *n*-Hexan (20 ml) gewaschen und im Vakuum (0.05 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Man erhielt 2.72 g (4.40 mmol; 76%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs. Smp. 109–110 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.63 (s, 6 H, CH₂), 3.78 (s, 6 H, *o*-OCH₃), 3.84 (s, 3 H, *p*-OCH₃), 6.12 (s, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₂(OCH₃)₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -14.1 (CH₂), 55.7 (*p*-OCH₃), 55.8 (*o*-OCH₃), 90.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₂(OCH₃)₃), 97.8 (*C*-1, C₆H₂(OCH₃)₃), 165.2 (*C*-4, C₆H₂(OCH₃)₃), 167.2 (*C*-2/*C*-6, C₆H₂(OCH₃)₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -4.5.

C ₁₂ H ₁₇ I ₃ O ₃ Si (618.06)	Ber.	C 23.32	H 2.77
	Gef.	C 23.4	H 2.8

1,1-Bis(acetylthiomethyl)-1-silacyclobutan (82)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (2.02 g, 17.7 mmol) und 18-Krone-6 (60.0 mg, 227 μmol) in Toluol (20 ml) wurde **26** (1.01 g, 5.97 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 100 ml Diethylether und 75 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 95 °C, 0.01 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.06 g (4.27 mmol; 72%) einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.06–1.14 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.96–2.08 (m, 2 H, SiCH₂CH₂C), 2.28 (s, 4 H, SiCH₂S), 2.31 (s, 6 H, C(O)CH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 12.5 (SiCH₂S), 14.0 (SiCH₂C), 17.6 (SiCH₂CH₂C), 29.9 (C(O)CH₃), 196.5 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 16.2.

8. Experimenteller Teil

$C_9H_{16}O_2S_2Si$ (248.44)	Ber.	C 43.51	H 6.49	S 25.81
	Gef.	C 43.4	H 6.5	S 25.7

Bis(mercaptomethyl)propylsilanol (83)

Eine Lösung von **82** (962 mg, 3.87 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 10 min zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (747 mg, 19.7 mmol) in Diethylether (22 ml) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 0 °C und anschließend weitere 17 h bei 20 °C gerührt. Sodann wurde 2 M Salzsäure (15 ml) unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 15 min zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 20 °C erwärmt. Nach Zugabe von 120 ml Wasser und 120 ml Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 120 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 80–85 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 457 mg (2.51 mmol; 65%) einer farblosen Flüssigkeit. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.76–0.82 (m, 2 H, $SiCH_2C$), 0.95–1.00 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 3 H, CH_3), 1.28–1.33 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2 H, SH), 1.37–1.50 (m, 2 H, $SiCH_2CH_2C$), 1.73–1.86 (m, 4 H, $SiCH_2S$), 2.55 (s, 1 H, $SiOH$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.2 ($SiCH_2S$), 15.3 ($SiCH_2C$), 16.4 ($SiCH_2CH_2C$), 18.0 ($SiCH_3$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.6.

$C_5H_{14}OS_2Si$ (182.38)	Ber.	C 32.93	H 7.74	S 35.16
	Gef.	C 32.9	H 7.6	S 35.2

1-Acetoxy-1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan (85)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (1.42 g, 17.3 mmol) und 18-Krone-6 (56.0 mg, 212 μ mol) in Toluol (30 ml) wurde **26** (2.93 g, 17.3 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit 20 ml Toluol gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend über eine 22 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhielt 2.30 g (11.9 mmol; 69%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 29 °C/0.08 mbar. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.73–0.92 (m, 4 H, $SiCH_2C$), 1.55–1.77 (m, 4 H, $SiCH_2CH_2C$), 2.05 (s, 3 H, $C(O)CH_3$), 3.06 (s, 2 H, $SiCH_2Cl$). — ^{13}C -NMR

(75.5 MHz, CDCl₃): δ = 9.6 (SiCH₂C), 22.3 (C(O)CH₃), 25.7 (SiCH₂CH₂C), 26.9 (SiCH₂Cl), 171.9 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 32.2.

C ₇ H ₁₃ ClO ₂ Si (192.72)	Ber.	C 43.63	H 6.80
	Gef.	C 43.6	H 6.9

1,1'-Oxybis[1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan] (**86**)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (970 mg, 11.8 mmol) und 18-Krone-6 (31.0 mg, 117 μ mol) in Toluol (20 ml) wurde **26** (2.00 g, 11.8 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 7 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 100 ml Diethylether und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 \times 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde 4 Tage bei 20 °C gelagert (Bildung von Wassertröpfchen) und dann einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 85–100 °C, 0.3 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.26 g (4.45 mmol; 75%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.53–0.79 (m, 8 H, SiCH₂C), 1.50–1.73 (m, 8 H, SiCH₂CH₂C), 2.85 (s, 4 H, SiCH₂Cl). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 11.4 (SiCH₂C), 25.8 (SiCH₂CH₂C), 29.0 (SiCH₂Cl). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 20.9.

C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ OSi (283.34)	Ber.	C 42.39	H 7.11
	Gef.	C 42.4	H 7.3

1-Acetoxy-1-(iodmethyl)-1-silacyclopentan (**87**)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (4.46 g, 54.4 mmol) und 18-Krone-6 (206 mg, 779 μ mol) in Toluol (30 ml) wurde **33** (4.19 g, 11.9 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit 15 ml Toluol gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 1.68 g (5.91 mmol; 50%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 62 °C/0.6 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.80–0.91 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.61–1.76 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.06 (s, 3 H, C(O)CH₃), 2.27 (s, 2 H, SiCH₂I). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –18.5 (SiCH₂I), 10.7 (SiCH₂C), 22.4 (C(O)CH₃), 25.8 (SiCH₂CH₂C), 171.9 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 33.8.

8. Experimenteller Teil

$C_7H_{13}IO_2Si$ (284.17)	Ber.	C 29.59	H 4.61
	Gef.	C 30.0	H 4.7

1,1-Bis(acetylthiomethyl)-1-silacyclopentan (89)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (7.48 g, 65.5 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) wurde **27** (4.00 g, 21.8 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 3 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 300 ml Diethylether und 250 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 4.40 g (16.8 mmol; 77%) einer honiggelben Flüssigkeit. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.60–0.65 (m, 4 H, $SiCH_2C$), 1.54–1.59 (m, 4 H, $SiCH_2CH_2C$), 2.19 (s, 4 H, $SiCH_2S$), 2.30 (s, 6 H, CH_3). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.4 ($SiCH_2S$), 11.1 ($SiCH_2C$), 27.0 ($SiCH_2CH_2C$), 30.0 (CH_3), 196.1 ($C(O)CH_3$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.6.

$C_{10}H_{18}O_2S_2Si$ (262.47)	Ber.	C 45.76	H 6.91	S 24.43
	Gef.	C 46.2	H 6.8	S 23.9

1,1-Bis(acetoxymethyl)-1-silacyclopentan (90)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (12.5 g, 152 mmol) in Dimethylformamid (80 ml) wurde **27** (9.13 g, 49.8 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert, und der Rückstand wurde mit 250 ml Diethylether und 250 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 85 °C, 0.4 mbar) unterworfen. Man erhielt 8.77 g (38.1 mmol; 76%) einer farblosen Flüssigkeit. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.59–0.64 (m, 4 H, $SiCH_2C$), 1.51–1.56 (m, 4 H, $SiCH_2CH_2C$), 1.98 (s, 6 H, CH_3), 3.85 (s, 4 H, $SiCH_2O$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.9 ($SiCH_2C$), 20.5 (CH_3), 26.8 ($SiCH_2CH_2C$), 54.9 ($SiCH_2O$), 171.7 ($C(O)CH_3$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.9.

8. Experimenteller Teil

$C_{10}H_{18}O_4Si$ (230.34)	Ber.	C 52.15	H 7.88	
	Gef.	C 52.0	H 7.9	

1,1-Bis(phthalimidomethyl)-1-silacyclopentan (91)

Zu einer Mischung aus Kaliumphthalimid (6.07 g, 32.8 mmol), 18-Krone-6 (335 mg, 1.27 mmol) und Dimethylformamid (60 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren **27** (3.00 g, 16.4 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 19 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der verbleibende feste Rückstand wurde aus 40 ml Dichlormethan umkristallisiert (langsameres Verdampfen des Lösungsmittels bei 20 °C und Kristallisation innerhalb 48 h). Nach Entfernen des restlichen Lösungsmittels mit einer Spritze wurde das Produkt im Vakuum (0.05 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Man erhielt 5.14 g (12.7 mmol; 77%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs. Smp. 148–149 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.71–0.76 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.53–1.57 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 3.32 (SiCH₂N), 7.62–7.65 (m, 4 H, H-3/H-4, C₆H₄), 7.72–7.75 (m, 4 H, H-2/H-5, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 11.2 (SiCH₂C), 26.7 (SiCH₂N), 26.8 (SiCH₂CH₂C), 123.0 (C-2/C-5, C₆H₄), 132.1 (C-1/C-6, C₆H₄), 133.7 (C-3/C-4, C₆H₄), 168.6 (NC(O)C). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 19.0.

$C_{22}H_{20}N_2O_4Si$ (404.50)	Ber.	C 65.33	H 4.98	N 6.93
	Gef.	C 65.0	H 4.9	N 7.0

1,1-Bis(acetylthiomethyl)-1-silacyclohexan (92)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (6.95 g, 60.9 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) wurde **28** (3.98 g, 20.2 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 3 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mit 300 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130–140 °C, 0.3 mbar) unterworfen. Man erhielt 5.09 g (18.4 mmol; 91%) einer honiggelben Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz,

8. Experimenteller Teil

CDCl₃): δ = 0.64–0.69 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.30–1.38 (m, 2 H, Si(CH₂)₂CH₂C), 1.58–1.66 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.14 (s, 4 H, SiCH₂S), 2.28 (s, 6 H, CH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 10.1 (SiCH₂S), 10.6 (SiCH₂C), 23.9 (SiCH₂CH₂C), 29.3 (Si(CH₂)₂CH₂C), 30.0 (CH₃), 196.1 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –1.6.

C ₁₁ H ₂₀ O ₂ S ₂ Si (276.50)	Ber.	C 47.78	H 7.29	S 23.19
	Gef.	C 47.6	H 7.1	S 23.1

1,1-Bis(acetoxymethyl)-1-silacyclohexan (93)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (12.5 g, 152 mmol) in Dimethylformamid (80 ml) wurde **28** (10.0 g, 50.7 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 90 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 10.8 g (44.2 mmol; 87%) einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.67–0.72 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.34–1.41 (m, 2 H, Si(CH₂)₂CH₂C), 1.61–1.69 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 1.99 (s, 6 H, CH₃), 3.87 (s, 4 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 8.5 (SiCH₂C), 20.7 (CH₃), 24.0 (SiCH₂CH₂C), 29.3 (Si(CH₂)₂CH₂C), 54.0 (SiCH₂O), 171.6 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = –6.3.

C ₁₁ H ₂₀ O ₄ Si (244.36)	Ber.	C 54.07	H 8.25
	Gef.	C 53.7	H 8.1

1-(Acetoxymethyl)-1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan (96)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (1.34 g, 16.3 mmol) und 18-Krone-6 (62 mg, 235 μ mol) in Dimethylformamid (30 ml) wurde **27** (3.00 g, 16.4 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 4 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml Diethylether und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 370 mm; Innendurchmesser, 20 mm; Kieselgel, 32–63 μ m, ICN 02826) unter

8. Experimenteller Teil

Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 1.51 g (7.30 mmol; 45%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.64–0.79 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.56–1.65 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.01 (s, 3 H, CH₃), 2.92 (s, 2 H, SiCH₂Cl), 3.91 (s, 2 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 8.7 (SiCH₂C), 20.6 (CH₃), 26.9 (SiCH₂CH₂C), 27.1 (SiCH₂Cl), 54.4 (SiCH₂O), 171.7 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 17.7.

C ₈ H ₁₅ ClO ₂ Si (206.74)	Ber.	C 46.48	H 7.31
	Gef.	C 46.3	H 7.4

1-(Acetoxymethyl)-1-(iodmethyl)-1-silacyclopentan (97)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (2.24 g, 27.3 mmol) und 18-Krone-6 (96.0 mg, 363 μmol) in Dimethylformamid (50 ml) wurde **39** (10.0 g, 27.3 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 2 Tage bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert und der Rückstand mit 150 ml Diethylether und 150 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 340 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 μm, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 2.94 g (9.86 mmol; 36%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.69–0.74 (m, 4 H, SiCH₂C), 1.55–1.71 (m, 4 H, SiCH₂CH₂C), 2.02 (s, 3 H, CH₃), 2.10 (s, 2 H, SiCH₂I), 3.92 (s, 2 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –18.9 (SiCH₂I), 10.4 (SiCH₂C), 20.7 (CH₃), 26.9 (SiCH₂CH₂C), 55.4 (SiCH₂O), 171.6 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 19.5.

C ₈ H ₁₅ IO ₂ Si (298.20)	Ber.	C 32.22	H 5.07
	Gef.	C 32.1	H 5.0

1-(Acetoxymethyl)-1-(phthalimidomethyl)-1-silacyclopentan (98)

Zu einer Mischung aus Kaliumphthalimid (1.36 g, 7.34 mmol), 18-Krone-6 (35 mg, 132 μ mol) und Dimethylformamid (15 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren **96** (1.51 g, 7.30 mmol) gegeben und das resultierende Gemisch 20 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml Diethylether und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 \times 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 1.83 g (5.77 mmol; 79%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.68–0.73 (m, 4 H, SiCH_2C), 1.54–1.59 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 1.93 (s, 3 H, CH_3), 3.26 (s, 2 H, SiCH_2N), 3.93 (s, 2 H, SiCH_2O), 7.65–7.68 (m, 2 H, *H*-3/*H*-4, C_6H_4), 7.77–7.80 (m, 2 H, *H*-2/*H*-5, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 10.1 (SiCH_2C), 20.5 (CH_3), 25.6 (SiCH_2N), 26.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 55.8 (SiCH_2O), 123.0 (*C*-2/*C*-5, C_6H_4), 132.1 (*C*-1/*C*-6, C_6H_4), 133.8 (*C*-3/*C*-4, C_6H_4), 168.6 (NC(O)C), 171.7 (OC(O)C). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = 16.9.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{Si}$ (317.42)	Ber.	C 60.54	H 6.03	N 4.41
	Gef.	C 60.4	H 5.9	N 4.5

1-(Acetoxymethyl)-1-(azidomethyl)-1-silacyclopentan (99)

Zu einer Mischung aus Natriumazid (4.63 g, 71.2 mmol), Natriumcarbonat (280 mg, 2.64 mmol) und Aceton (25 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren **96** (4.29 g, 20.8 mmol) gegeben, und das resultierende Gemisch wurde 10 Tage bei 20 °C gerührt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit 20 ml Aceton gewaschen und verworfen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 440 mm; Innendurchmesser, 40 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 3.61 g (16.9 mmol; 81%) einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.67–0.73 (m, 4 H, SiCH_2C), 1.58–1.63 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 2.97 (s, 2 H, SiCH_2N), 3.87 (s, 2 H, SiCH_2O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 8.9 (SiCH_2C), 20.6 (CH_3), 26.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 38.4 (SiCH_2N), 54.6 (SiCH_2O), 171.7 (C(O)CH_3). — $^{15}\text{N-NMR}$ (30.4 MHz,

8. Experimenteller Teil

CDCl_3): $\delta = -319.7$ (CH_2NHN), -129.8 (CH_2NHN). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.9$.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$ (213.31)	Ber.	C 45.05	H 7.09	N 19.70
	Gef.	C 45.2	H 7.0	N 19.5

1-(Aminomethyl)-1-(chlormethyl)-1-silacyclopentan-hydrochlorid (100·HCl)

Zu einer Lösung von Triphenylphosphan (2.43 g, 9.26 mmol) in Toluol (17 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren **99** (1.79 g, 8.39 mmol) gegeben, und das resultierende Gemisch wurde 23 h bei 20 °C gerührt (Gasentwicklung). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der viskose Rückstand wurde in 37%iger Salzsäure (32 ml) emulgiert, und das resultierende Gemisch wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und mit Dichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde unter vermindertem Druck auf ca. 20 ml eingengt und 24 h bei –20 °C ungestört gelagert. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum (0.4 mbar, 20 °C, 2 h) getrocknet. Man erhielt 672 mg (3.36 mmol, 40%) eines farblosen, kristallinen Feststoffs (inklusive Aufarbeitung der Mutterlauge). Smp. 222–223 °C (Zers.). — ^1H -NMR (500.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.65\text{--}0.89$ (m, 4 H, SiCH_2C), 1.54–1.63 (m, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 2.40 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 2 H, SiCH_2N), 3.24 (s, 2 H, SiCH_2Cl), 8.14 (br. s, 3 H, NH_3). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.5$ (SiCH_2C), 23.8 (SiCH_2N), 26.4 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 27.8 (SiCH_2Cl). — ^{15}N -NMR (30.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = -354.7$. — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 19.5$.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NSi}$ (200.18)	Ber.	C 36.00	H 7.55	N 7.00
	Gef.	C 36.0	H 7.5	N 7.0

Bis(acetylthiomethyl)dimethylsilan (101)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (10.9 g, 95.4 mmol) in Tetrahydrofuran (250 ml) wurde **49** (5.00 g, 31.8 mmol) gegeben, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 21 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 300 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 95–100 °C, 0.5 mbar) unterworfen. Man erhielt 6.44 g (27.2 mmol; 86%) einer gelben Flüssigkeit. — ^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.08$ (s, 6 H, SiCH_3), 2.09 (s, 4 H, CH_2), 2.28 (s, 6 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3):

8. Experimenteller Teil

$\delta = -3.8$ (SiCH₃), 12.3 (CH₂), 30.0 (C(O)CH₃), 196.0 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.4$.

C ₈ H ₁₆ O ₂ S ₂ Si (236.43)	Ber.	C 40.64	H 6.82	S 27.13
	Gef.	C 40.3	H 6.6	S 26.5

Bis((2-(tert-butoxycarbonyl)ethylthio)methyl)dimethylsilan (102)

Zu einer Mischung aus **50** (2.70 g, 17.7 mmol) und *tert*-Butylacrylat (7.00 g, 54.6 mmol) wurde Dibenzoylperoxid (89.0 mg, 367 μ mol) gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde 23 h bei 100 °C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 350 mm; Innendurchmesser 45 mm; Kieselgel, 32–63 μ m, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 3.96 g (9.69 mmol; 55%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.13$ (s, 6 H, SiCH₃), 1.41 (s, 18 H, CCH₃), 1.84 (s, 4 H, SiCH₂S), 2.47–2.50 (m, 4 H, CCH₂C), 2.69–2.72 (m, 4 H, SCH₂C). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = -3.6$ (SiCH₃), 16.4 (SiCH₂S), 28.0 (CCH₃), 31.1 (SCH₂C), 35.4 (CCH₂C), 80.6 (OC(CH₃)₃), 171.3 (C(O)O^tBu). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.6$.

C ₁₈ H ₃₆ O ₄ S ₂ Si (408.70)	Ber.	C 52.90	H 8.88	S 15.69
	Gef.	C 53.0	H 8.9	S 15.4

Bis(acetoxymethyl)dimethylsilan (103)

Zu einer Suspension von Natriumacetat (14.1 g, 172 mmol) in Dimethylformamid (95 ml) wurde **49** (9.00 g, 57.3 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml Diethylether und 200 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 \times 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 55 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 9.29 g (45.5 mmol; 79%) einer schwach gelblichen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.09$ (s, 6 H, SiCH₃), 1.99 (s, 6 H, C(O)CH₃), 3.78 (s, 4 H, CH₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -6.1$ (SiCH₃), 20.6 (C(O)CH₃), 55.3 (CH₂), 171.6 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.9$.

8. Experimenteller Teil

$C_8H_{16}O_4Si$ (204.30)	Ber.	C 47.03	H 7.89
	Gef.	C 46.8	H 7.9

(Acetoxymethyl)tris(chlormethyl)silan (104), *Bis(acetoxymethyl)bis(chlormethyl)silan (105)* und *Tris(acetoxymethyl)(chlormethyl)silan (106)*

Zu einer Suspension von Natriumacetat (7.55 g, 92.0 mmol) und 18-Krone-6 (274 mg, 1.04 mmol) in Dimethylformamid (140 ml) wurde **1** (10.4 g, 46.0 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei 45 °C/10 mbar abdestilliert und der Rückstand mit 250 ml Diethylether und 250 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 250 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 340 mm; Innendurchmesser, 45 mm; Kieselgel, 32–63 μ m, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten ersten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 2.09 g (8.37 mmol; 18%) **104** als eine farblose Flüssigkeit. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.05 (s, 3 H, CH_3), 3.09 (s, 6 H, $SiCH_2Cl$), 4.04 (s, 2 H, $SiCH_2O$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.4 (CH_3), 23.9 ($SiCH_2Cl$), 51.5 ($SiCH_2O$), 172.0 ($C(O)CH_3$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -4.0.

$C_6H_{11}Cl_3O_2Si$ (249.60)*	Ber.	C 28.87	H 4.44
--------------------------------	------	---------	--------

Nach weiterer Elution mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) wurde **105** erhalten. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 5.54 g (20.3 mmol, 44%) einer farblosen Flüssigkeit. — 1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.03 (s, 6 H, CH_3), 3.04 (s, 4 H, $SiCH_2Cl$), 3.98 (s, 4 H, $SiCH_2O$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.3 (CH_3), 25.0 ($SiCH_2Cl$), 52.3 ($SiCH_2O$), 172.0 ($C(O)CH_3$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): δ = -7.0.

$C_8H_{14}Cl_2O_4Si$ (273.19)	Ber.	C 35.17	H 5.17
	Gef.	C 35.3	H 5.1

Nach weiterer Elution mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:2 (v/v)) wurde **106** erhalten. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 2.65 g (8.93 mmol, 19%) einer

* Die Elementaranalyse konnte aufgrund des zu hohen Halogen-Gehalts (> 40%) nicht durchgeführt werden.

8. Experimenteller Teil

farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s, 9 H, CH_3), 2.96 (s, 2 H, SiCH_2Cl), 3.93 (s, 6 H, SiCH_2O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.3$ (CH_3), 25.9 (SiCH_2Cl), 53.0 (SiCH_2O), 172.0 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.6$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}_6\text{Si}$ (296.78)	Ber.	C 40.47	H 5.77
	Gef.	C 40.5	H 5.8

Bis(acetoxymethyl)bis(acetylthiomethyl)silan (107)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (3.39 g, 29.7 mmol) in Tetrahydrofuran (60 ml) wurde **105** (2.70 g, 9.88 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 125 ml Diethylether und 125 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 125 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 140–160 °C, 0.03 mbar) unterworfen. Man erhielt 3.12 g (8.86 mmol; 90%) einer gelblich gefärbten Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s, 6 H, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.25 (s, 4 H, SiCH_2S), 2.29 (s, 6 H, $\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.87 (s, 4 H, SiCH_2O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.3$ (SiCH_2S), 20.5 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 29.9 ($\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$), 52.9 (SiCH_2O), 171.5 ($\text{OC}(\text{O})\text{C}$), 195.5 ($\text{SC}(\text{O})\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.5$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}$ (352.50)	Ber.	C 40.89	H 5.72	S 18.19
	Gef.	C 40.5	H 5.7	S 18.2

(Acetoxymethyl)tris(acetylthiomethyl)silan (108)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (2.07 g, 18.1 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) wurde **104** (1.03 g, 4.13 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 40 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 50 ml Diethylether und 50 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 210 °C, 0.2 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.39 g (3.77 mmol; 91%) einer gelblich gefärbten Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.01$ (s, 3 H, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.24 (s, 6 H, SiCH_2S), 2.30 (s, 9 H, $\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.84 (s, 2 H, SiCH_2O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.7$ (SiCH_2S),

8. Experimenteller Teil

20.6 (OC(O)CH₃), 30.0 (SC(O)CH₃), 53.0 (SiCH₂O), 171.4 (OC(O)C), 195.3 (SC(O)C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -0.5.

C ₁₂ H ₂₀ O ₅ S ₃ Si (368.57)	Ber.	C 39.11	H 5.47	S 26.10
	Gef.	C 39.1	H 5.3	S 26.2

Tris(acetoxymethyl)(acetylthiomethyl)silan (109)

Zu einer Suspension von Kaliumthioacetat (1.15 g, 10.1 mmol) in Tetrahydrofuran (30 ml) wurde **106** (2.00 g, 6.74 mmol) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 100 ml Diethylether und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 145–155 °C, 0.05 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.11 g (6.27 mmol; 93%) einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.97 (s, 9 H, OC(O)CH₃), 2.22 (s, 2 H, SiCH₂S), 2.26 (s, 3 H, SC(O)CH₃), 3.86 (s, 6 H, SiCH₂O). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 8.0 (SiCH₂S), 20.4 (OC(O)CH₃), 29.8 (SC(O)CH₃), 53.1 (SiCH₂O), 171.6 (OC(O)C), 195.7 (SC(O)C). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -7.3.

C ₁₂ H ₂₀ O ₇ SSi (336.44)	Ber.	C 42.84	H 5.99	S 9.53
	Gef.	C 42.5	H 6.0	S 9.8

(2-Fluor-5-pyridyl)methoxydimethylsilan (118)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (28.4 ml, 71.0 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei -70 °C (±5 °C, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 3 h zu einer Lösung von 5-Brom-2-fluorpyridin (12.5 g, 71.0 mmol) und Dimethoxydimethylsilan (12.8 g, 106 mmol) in Diethylether (120 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 h bei -75 °C gerührt und anschließend innerhalb von 17 h langsam auf 20 °C erwärmt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Diethylether gewaschen (2 × 20 ml) und verworfen. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend über eine 22 cm lange Vigreux-Kolonnen

8. Experimenteller Teil

destilliert. Man erhielt 6.87 g (37.1 mmol; 52%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 96 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 (s, 6 H, SiCH₃), 3.41 (s, 3 H, OCH₃), 6.89–6.92 (m, 1 H, H-3, C₅H₃N), 7.87–7.92 (m, 1 H, H-4, C₅H₃N), 8.29–8.30 (m, 1 H, H-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -2.3 (SiCH₃), 50.6 (OCH₃), 109.3 (d, ²J_{CF} = 34.9 Hz, C-3, C₅H₃N), 129.9 (d, ⁴J_{CF} = 4.7 Hz, C-5, C₅H₃N), 146.3 (d, ³J_{CF} = 7.3 Hz, C-4, C₅H₃N), 152.5 (d, ³J_{CF} = 13.4 Hz, C-6, C₅H₃N), 164.8 (d, ¹J_{CF} = 241.2 Hz, C-2, C₅H₃N). — ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ = -66.1. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = 9.0 (d, ⁵J_{SiF} = 1.8 Hz).

C ₈ H ₁₂ FNOSi (185.27)	Ber.	C 51.86	H 6.53	N 7.56
	Gef.	C 51.5	H 6.4	N 7.9

(4-Bromphenyl)(2-fluor-5-pyridyl)dimethylsilan (119)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4.7 ml, 11.8 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei -70 °C innerhalb von 20 min zu einer Lösung von 1,4-Dibrombenzol (2.77 g, 11.7 mmol) in Diethylether (35 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 h bei -75 °C gerührt. Eine Lösung von **118** (2.19 g, 11.8 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde unter Rühren bei -75 °C innerhalb von 60 min zu der Reaktionsmischung getropft, und das resultierende Gemisch wurde noch 30 min bei -75 °C gerührt und anschließend innerhalb von 18 h auf 20 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit 45 ml Wasser versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 40 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der flüssige Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 150 °C, 0.1 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.71 g (8.74 mmol; 74%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.55 (CH₃), 6.86–6.90 (m, 1 H, H-3, C₅H₃N), 7.31–7.34 (m, 2 H, H-3/H-5, C₆H₄), 7.46–7.49 (m, 2 H, H-2/H-6, C₆H₄), 7.77–7.81 (m, 1 H, H-4, C₅H₃N), 8.24–8.25 (m, 1 H, H-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -2.7 (CH₃), 109.3 (d, ²J_{CF} = 34.9 Hz, C-3, C₅H₃N), 124.5 (C-1, C₆H₄), 130.0 (d, ⁴J_{CF} = 4.7 Hz, C-5, C₅H₃N), 131.2 (C-2/C-6, C₆H₄), 135.3 (C-4, C₆H₄), 135.5 (C-3/C-5, C₆H₄), 146.8 (d, ³J_{CF} = 7.3 Hz, C-4, C₅H₃N), 152.9 (d, ³J_{CF} = 13.4 Hz, C-6, C₅H₃N), 164.6 (d, ¹J_{CF} = 240.9 Hz, C-2, C₅H₃N). — ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ = -66.6. — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -7.5 (d, ⁵J_{SiF} = 1.8 Hz).

8. Experimenteller Teil

C ₁₃ H ₁₃ BrFNSi (310.24)	Ber.	C 50.33	H 4.22	N 4.51
	Gef.	C 50.5	H 4.5	N 4.9

(2-Fluor-5-pyridyl)dimethyl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)silan
(120)

Eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (43.5 ml, 69.6 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 90 min zu einer Lösung von **119** (16.7 g, 53.8 mmol) in Tetrahydrofuran (310 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 h bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (12.9 g, 69.3 mmol) wurde unter Rühren bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 30 min zu der Reaktionsmischung getropft, und das resultierende Gemisch wurde noch 2 h bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 18 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 400 ml Diethylether und 400 ml Wasser versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($3 \times 400\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene feste Rückstand wurde aus 90 ml siedendem *n*-Hexan kristallisiert (Abkühlen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Kristallisation innerhalb von 24 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Der kristalline Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem *n*-Hexan (40 ml) gewaschen. Dieser Reinigungsschritt wurde $3\times$ wiederholt, und anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet (11 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h). Man erhielt 11.0 g (30.8 mmol; 57%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. $131\text{--}132\text{ }^{\circ}\text{C}$. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.56$ (s, 6 H, SiCH₃), 1.32 (s, 12 H, CCH₃), 6.85–6.88 (m, 1 H, *H*-3, C₅H₃N), 7.48–7.50 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄), 7.77–7.81 (m, 3 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄, *H*-4, C₅H₃N), 8.26–8.27 (m, 1 H, *H*-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = -2.6$ (SiCH₃), 24.8 (CCH₃), 83.9 (OC(CH₃)₂C), 109.2 (d, ²J_{CF} = 34.9 Hz, C-3, C₅H₃N), 130.5 (d, ⁴J_{CF} = 4.8 Hz, C-5, C₅H₃N), 133.3 (C-3/C-5, C₆H₄), 134.1 (C-2/C-6, C₆H₄), 140.0 (C-1, C₆H₄), 146.9 (d, ³J_{CF} = 7.3 Hz, C-4, C₅H₃N), 153.0 (d, ³J_{CF} = 13.4 Hz, C-6, C₅H₃N), 164.6 (d, ¹J_{CF} = 240.7, C-2, C₅H₃N), BC nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (160.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 30.1$. — ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): $\delta = -67.0$. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): $\delta = -8.2$ (d, ⁵J_{SiF} = 1.8 Hz).

C ₁₉ H ₂₅ BFNO ₂ Si (357.31)	Ber.	C 63.87	H 7.05	N 3.92
	Gef.	C 63.7	H 7.0	N 4.1

(2-Chlor-5-pyridyl)methoxydimethylsilan (121)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (30 ml, 75.0 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 2 h zu einer Mischung von 5-Brom-2-chlorpyridin (10.9 g, 56.6 mmol) und Dimethoxydimethylsilan (10.2 g, 84.8 mmol) in Diethylether (130 ml) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 5 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 15 h langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Der Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt, mit Diethylether gewaschen ($5 \times 20\text{ ml}$) und verworfen. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $70\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.09 mbar) unterworfen. Man erhielt 6.86 g (34.0 mmol; 60%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.35$ (s, 6 H, SiCH_3), 3.40 (s, 3 H, OCH_3), 7.28 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 1 H, *H*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.73 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$, 1 H, *H*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 8.44 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 1 H, *H*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.3$ (SiCH_3), 50.7 (OCH_3), 123.9 (*C*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 131.1 (*C*-5, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 143.7 (*C*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 153.0 (*C*-2, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 154.0 (*C*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.8$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNOSi}$ (201.73)	Ber.	C 47.63	H 6.00	N 6.94
	Gef.	C 47.9	H 5.9	N 7.3

(4-Bromphenyl)(2-chlor-5-pyridyl)dimethylsilan (122)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (18 ml, 45 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 45 min zu einer Lösung von 1,4-Dibrombenzol (10.5 g, 44.5 mmol) in Diethylether (110 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Eine Lösung von **121** (9.00 g, 44.6 mmol) in Diethylether (40 ml) wurde unter Rühren bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 2 h zu der Reaktionsmischung getropft, und das resultierende Gemisch wurde noch 30 min bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 19 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit 160 ml Wasser versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($3 \times 120\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels

8. Experimenteller Teil

präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 540 mm; Innendurchmesser, 55 mm; Kieselgel, 32–63 μm , ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (9:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten Fraktionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 10.4 g (31.8 mmol; 72%) eines gelblich gefärbten kristallinen Feststoffs. Smp. 65–66 °C. — ^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.55 (CH_3), 7.27 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1 H, *H*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.30–7.34 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C_6H_4), 7.47–7.51 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C_6H_4), 7.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, *H*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 8.40 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1 H, *H*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ = –2.7 (CH_3), 124.0 (*C*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 124.7 (*C*-1, C_6H_4), 131.3 (*C*-2/*C*-6, C_6H_4), 131.4 (*C*-5, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 135.0 (*C*-4, C_6H_4), 135.5 (*C*-3/*C*-5, C_6H_4), 144.3 (*C*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 152.9 (*C*-2, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 154.5 (*C*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CDCl_3): δ = –7.2.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BrCINSi}$ (326.70)	Ber.	C 47.79	H 4.01	N 4.29
	Gef.	C 47.8	H 3.9	N 4.3

(2-Chlor-5-pyridyl)dimethyl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)silan (123)

Eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (25 ml, 40.0 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren bei –75 °C innerhalb von 90 min zu einer Lösung von **122** (10.3 g, 31.5 mmol) in Tetrahydrofuran (220 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 h bei –75 °C gerührt. 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (7.60 g, 40.8 mmol) wurde unter Rühren bei –75 °C innerhalb von 30 min zu der Reaktionsmischung getropft, und das resultierende Gemisch wurde noch 2 h bei –75 °C gerührt und anschließend innerhalb von 18 h auf 20 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit wenigen Tropfen Wasser versetzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 240 ml Diethylether und 240 ml Wasser versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 \times 240 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene feste Rückstand wurde aus 200 ml siedendem *n*-Hexan kristallisiert (Abkühlen auf 20 °C und Kristallisation innerhalb von 24 h bei –20 °C). Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan (3 \times 10 ml) gewaschen und im Vakuum (0.05 mbar, 20 °C, 4 h) getrocknet. Man erhielt 9.38 g (25.1 mmol; 80%) eines gelblich gefärbten kristallinen Feststoffs. Smp. 155–156 °C. — ^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.56 (s, 6 H, SiCH_3), 1.32 (s, 12 H, CCH_3),

8. Experimenteller Teil

7.25 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1 H, *H*-3, C₅H₃N), 7.47–7.49 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄), 7.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, *H*-4, C₅H₃N), 7.78–7.79 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄), 8.42 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1 H, *H*-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = -2.7$ (SiCH₃), 24.8 (CCH₃), 83.9 (OC(CH₃)₂C), 123.9 (*C*-3, C₅H₃N), 131.9 (*C*-5, C₅H₃N), 133.3 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄), 134.2 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄), 139.7 (*C*-1, C₆H₄), 144.4 (*C*-4, C₅H₃N), 152.7 (*C*-2, C₅H₃N), 154.7 (*C*-6, C₅H₃N), BC nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (160.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 30.1$. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): $\delta = -7.9$.

C ₁₉ H ₂₅ BCINO ₂ Si (373.76)	Ber.	C 61.06	H 6.74	N 3.75
	Gef.	C 61.3	H 6.8	N 3.8

2-(4-Bromphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (124)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (5.1 ml, 12.8 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei -70 °C innerhalb von 25 min zu einer Lösung von 1,4-Dibrombenzol (3.00 g, 12.7 mmol) in Diethylether (38 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 1 h bei -75 °C gerührt. Eine Lösung von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2.37 g, 12.7 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde unter Rühren bei -75 °C innerhalb von 45 min zu der Reaktionsmischung getropft, und das resultierende Gemisch wurde noch 30 min bei -75 °C gerührt und anschließend innerhalb von 22 h auf 20 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 150 ml Dichlormethan und 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene feste Rückstand wurde aus 5 ml siedendem *n*-Hexan kristallisiert (langsam Verdampfen des Lösungsmittels bei 20 °C und Kristallisation innerhalb 24 h) und im Vakuum getrocknet (0.2 mbar, 20 °C, 1 h). Man erhielt 2.55 g (9.01 mmol; 71%) eines farblosen kristallinen Feststoffs. Smp. 65–66 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.32$ (s, 12 H, CH₃), 7.46–7.50 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₄), 7.62–7.66 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 24.8$ (CH₃), 84.0 (OC(CH₃)₂C), 126.2 (*C*-1, C₆H₄), 130.9 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄), 136.3 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄), BC nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (96.3 MHz, CDCl₃): $\delta = 30.1$.

C ₁₂ H ₁₆ BBro ₂ (282.97)	Ber.	C 50.93	H 5.70
	Gef.	C 50.9	H 6.0

(2-Fluor-5-pyridyl)(4'-hydroxy(1,1'-biphenyl)-4-yl)dimethylsilan (125) und (1,1'-Biphenyl)-4-yl(2-fluor-5-pyridyl)dimethylsilan (126)

Zu einer Suspension von **58**·0.5(CH₃)₂CO (300 mg, 986 μmol), 4-Bromphenol (358 mg, 2.07 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (72.0 mg, 62.3 μmol) in 1,2-Dimethoxyethan (5 ml) wurde eine 2 M wässrige Natriumcarbonat-Lösung (1.7 ml) gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 23 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 25 ml Essigsäureethylester und 2 M Salzsäure (25 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 × 25 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie (Säulenlänge, 580 mm; Innendurchmesser, 20 mm; Kieselgel, 32–63 μm, ICN 02826) unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1 (v/v)) als Eluens gereinigt. Die relevanten ersten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt **126** (166 mg, 540 μmol; 55%) als farblosen Feststoff. Smp. 81–82 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.61 (s, 6 H, SiCH₃), 6.91–6.92 (m, 1 H, *H*-3, C₅H₃N), 7.34–7.37 (m, 1 H, *H*-4, C₆H₅), 7.42–7.46 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, C₆H₅), 7.56–7.61 (m, 6 H, *H*-2/*H*-3/*H*-5/*H*-6, C₆H₄, *H*-2/*H*-6, C₆H₅), 7.85–7.89 (m, 1 H, *H*-4, C₅H₃N), 8.33–8.34 (m, 1 H, *H*-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –2.5 (SiCH₃), 109.3 (d, ²*J*_{CF} = 35.2 Hz, *C*-3, C₅H₃N), 126.8 (*C*-2/*C*-6, C₆H₄), 127.1 (*C*-2/*C*-6, C₆H₅), 127.6 (*C*-4, C₆H₅), 128.8 (*C*-3/*C*-5, C₆H₅), 130.7 (d, ⁴*J*_{CF} = 4.6 Hz, *C*-5, C₅H₃N), 134.5 (*C*-3/*C*-5, C₆H₄), 135.2 (*C*-4, C₆H₄), 140.7 (*C*-1, C₆H₅), 142.4 (*C*-1, C₆H₄), 146.9 (d, ³*J*_{CF} = 7.0 Hz, *C*-4, C₅H₃N), 153.0 (d, ³*J*_{CF} = 10.5 Hz, *C*-6, C₅H₃N), 164.6 (d, ¹*J*_{CF} = 242.1 Hz, *C*-2, C₅H₃N). — ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ = –66.9. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = –8.2 (d, ⁵*J*_{SiF} = 1.8 Hz). — GC/EI-MS: *t*_R = 11.3 min, *m/z* (%) 307 (37) [M⁺], 292 (100) [(M – CH₃)⁺].

C ₁₉ H ₁₈ FNSi (307.44)	Ber.	C 74.23	H 5.90	N 4.56
	Gef.	C 74.1	H 6.0	N 4.7

Nach weiterer Elution mit *n*-Hexan/Essigsäureethylester (2:1 (v/v)) wurde **125** erhalten. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man erhielt 145 mg (448 μmol, 45%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 132–133 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.60 (s, 6 H, SiCH₃), 6.21 (br. s, 1 H, OH), 6.90–6.94 (m, 3 H, *H*-3, C₅H₃N, *H*-3/*H*-5, C₆H₄OH), 7.44–7.47 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, C₆H₄OH), 7.51–7.55 (m, 4 H, *H*-2/*H*-3/*H*-5/*H*-6, SiC₆H₄), 7.87–7.91 (m, 1 H, *H*-4, C₅H₃N), 8.31–8.32 (m, 1 H, *H*-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ =

8. Experimenteller Teil

–2.5 (SiCH₃), 109.4 (d, ²J_{CF} = 34.1 Hz, C-3, C₅H₃N), 115.8 (C-3/C-5, C₆H₄OH), 126.3 (C-2/C-6, SiC₆H₄), 128.3 (C-2/C-6, C₆H₄OH), 131.1 (d, ⁴J_{CF} = 4.8 Hz, C-5, C₅H₃N), 133.1 (C-4, SiC₆H₄), 134.1 (C-1, C₆H₄OH), 134.5 (C-3/C-5, SiC₆H₄), 142.1 (C-1, SiC₆H₄), 147.3 (d, ³J_{CF} = 7.5 Hz, C-4, C₅H₃N), 152.7 (d, ³J_{CF} = 12.6 Hz, C-6, C₅H₃N), 155.8 (C-4, C₆H₄OH), 164.5 (d, ¹J_{CF} = 242.1 Hz, C-2, C₅H₃N). — ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ = –67.5. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = –8.2 (d, ⁵J_{SiF} = 1.8 Hz). — GC/EI-MS: t_R = 12.3 min, m/z (%) 323 (64) [M⁺], 308 (100) [(M – CH₃)⁺].

C ₁₉ H ₁₈ FNOSi (323.44)	Ber.	C 70.56	H 5.61	N 4.33
	Gef.	C 70.2	H 5.7	N 4.1

Allyl(2-fluor-5-pyridyl)dimethylsilan (127)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4.9 ml, 12.3 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei –75 °C (±3 °C, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 90 min zu einer Mischung von 5-Brom-2-fluorpyridin (2.16 g, 12.3 mmol) und Allylchloridimethylsilan (1.54 g, 11.4 mmol) in Diethylether (60 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 90 min bei –75 °C gerührt und anschließend innerhalb von 18 h langsam auf 20 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Wasser und 25 ml Diethylether versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der flüssige Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 55–65 °C, 0.1 mbar) unterworfen. Man erhielt 1.79 g (9.16 mmol; 80%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.28 (s, 6 H, CH₃), 1.72 (δ_M), 4.82 (δ_B), 4.84 (δ_A) und 5.69 (δ_G) (²J_{AB} = 2.0 Hz, ³J_{AG,cis} = 10.2 Hz, ⁴J_{AM} = 1.0 Hz, ³J_{BG,trans} = 16.8 Hz, ⁴J_{BM} = 1.4 Hz, ³J_{GM} = 8.0 Hz, 5 H, SiC(H_M)₂CH_G=CH_AH_B), 6.87–6.89 (m, 1 H, H-3, C₅H₃N), 7.81–7.85 (m, 1 H, H-4, C₅H₃N), 8.237–8.241 (m, 1 H, H-6, C₅H₃N). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –3.6 (CH₃), 23.3 (SiCH₂CH=CH₂), 109.1 (d, ²J_{CF} = 34.5 Hz, C-3, C₅H₃N), 114.2 (SiCH₂CH=CH₂), 130.7 (d, ⁴J_{CF} = 4.6 Hz, C-5, C₅H₃N), 133.4 (SiCH₂CH=CH₂), 146.4 (d, ³J_{CF} = 7.3 Hz, C-4, C₅H₃N), 152.5 (d, ³J_{CF} = 13.2 Hz, C-6, C₅H₃N), 164.5 (d, ¹J_{CF} = 240.4 Hz, C-2, C₅H₃N). — ¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ = –67.2. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = –4.7 (d, ⁵J_{SiF} = 1.8 Hz).

C ₁₀ H ₁₄ FNSi (195.31)	Ber.	C 61.50	H 7.22	N 7.17
	Gef.	C 61.2	H 7.2	N 7.7

Allyl(2-chlor-5-pyridyl)dimethylsilan (128)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4.9 ml, 12.3 mmol *n*-BuLi) wurde unter Rühren bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) innerhalb von 90 min zu einer Mischung von 5-Brom-2-chlorpyridin (2.36 g, 12.3 mmol) und Allylchlordimethylsilan (1.57 g, 11.7 mmol) in Diethylether (50 ml) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 90 min bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend innerhalb von 18 h langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Wasser und 25 ml Diethylether versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($3 \times 50\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der flüssige Rückstand wurde einer Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $70\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.03 mbar) unterworfen. Man erhielt 2.08 g (9.82 mmol; 84%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.28$ (s, 6 H, CH_3), 1.72 (δ_{M}), 4.80 (δ_{B}), 4.83 (δ_{A}) und 5.68 (δ_{G}) ($^2J_{\text{AB}} = 2.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{AG,cis}} = 10.2\text{ Hz}$, $^4J_{\text{AM}} = 1.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{BG,trans}} = 16.9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{BM}} = 1.4\text{ Hz}$, $^3J_{\text{GM}} = 8.0\text{ Hz}$, 5 H, $\text{SiC}(\text{H}_{\text{M}})_2\text{CH}_G=\text{CH}_A\text{H}_B$), 7.27 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.8\text{ Hz}$, 1 H, *H*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.69 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2.1\text{ Hz}$, 1 H, *H*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 8.39 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.1\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.8\text{ Hz}$, 1 H, *H*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.7$ (CH_3), 23.1 ($\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.4 ($\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 123.8 (*C*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 132.0 (*C*-5, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 133.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 144.0 (*C*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 152.4 (*C*-2, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 154.0 (*C*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.4$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNSi}$ (211.77)	Ber.	C 56.72	H 6.66	N 6.61
	Gef.	C 56.4	H 6.8	N 7.0

Chlor(2-chlor-5-pyridyl)dimethylsilan (129)

Zu einer Lösung von **121** (3.59 g, 17.8 mmol) in Dichlormethan (45 ml) wurde unter Rühren bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Phosphortrichlorid (3.18 g, 23.1 mmol) getropft, und die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}/1013\text{ mbar}$ abdestilliert und der erhaltene Rückstand durch fraktionierende Destillation im Vakuum über eine 80 mm lange Vigreux-Kolonnen gereinigt. Man erhielt 2.81 g (13.6 mmol; 77%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. $48\text{ }^{\circ}\text{C}/0.2\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.68$ (s, 6 H, SiCH_3), 7.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 1 H, *H*-3, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 7.83 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$, 1 H, *H*-4, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), 8.50 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.9\text{ Hz}$, $^5J_{\text{HH}} = 0.9\text{ Hz}$, 1 H, *H*-6, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.0$ (SiCH_3), 124.2 (*C*-3,

8. Experimenteller Teil

C_5H_3N), 130.1 (*C*-5, C_5H_3N), 143.5 (*C*-4, C_5H_3N), 153.5 (*C*-2, C_5H_3N), 153.6 (*C*-6, C_5H_3N).

— ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 20.1$.

$C_7H_9Cl_2NSi$ (206.15)	Ber.	C 40.79	H 4.40	N 6.79
	Gef.	C 40.8	H 4.1	N 7.1

9. Literaturverzeichnis

- (1) Übersichtsartikel über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, *6*, 526–543. (b) G. A. Showell, J. S. Mills, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 551–556. (c) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert Opin. Invest. Drugs* **2004**, *13*, 1149–1157. (d) P. Englebienne, A. van Hoonacker, C. V. Herst, *Drug Des. Rev-Online* **2005**, *2*, 467–483. (e) A. K. Franz, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2007**, *10*, 654–671.
- (2) Neuere ausgewählte Originalpublikationen über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) R. Tacke, M. Merget, R. Bertermann, M. Bernd, T. Beckers, T. Reissmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 3486–3497. (b) M. Merget, K. Günther, M. Bernd, E. Günther, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 183–194. (c) R. Tacke, T. Kornek, T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, M. Pülm, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 140–165. (d) R. Tacke, V. I. Handmann, K. Kreutzmann, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Organometallics* **2002**, *21*, 3727–3732. (e) R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35–39. (f) R. Tacke, V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, M. Penka, C. Seyfried, *Organometallics* **2003**, *22*, 916–924. (g) T. Heinrich, C. Burschka, J. Warneck, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 361–366. (h) R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassak, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468–4477. (i) R. Tacke, T. Schmid, M. Penka, C. Burschka, W. Bains, J. Warneck, *Organometallics* **2004**, *23*, 4915–4923. (j) J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, I. Fleming, C. Gaudon, D. Ivanova, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Organometallics* **2005**, *24*, 3192–3199. (k) J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, J. B. H. Warneck, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 1188–1198. (l) G. A. Showell, M. J. Barnes, J. O. Daiss, J. S. Mills, J. G. Montana, R. Tacke, J. B. H. Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 2555–2558. (m) R. Ilg, C. Burschka, D. Schepmann, B. Wünsch, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 5396–5408. (n) M. W. Büttner, C. Burschka, J. O. Daiss, D. Ivanova, N. Rochel, S. Kammerer, C. Peluso-Iltis, A. Bindler, C. Gaudon, P. Germain, D. Moras, H. Gronemeyer, R. Tacke, *ChemBioChem* **2007**, *8*, 1688–1699. (o) 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. (p) J. B. Warneck,

- F. H. M. Cheng, M. J. Barnes, J. S. Mills, J. G. Montana, R. J. Naylor, M.-P. Ngan, J. O. Daiss, R. Tacke, J. A. Rudd, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2008**, *232*, 369–375.
- (3) (a) T. Kobayashi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1990**, *9*, 2201–2203. (b) T. Kobayashi, K. H. Pannell, *Organometallics* **1991**, *10*, 1960–1964. (c) S. Sharma, K. H. Pannell, *Organometallics* **1993**, *12*, 3979–3983. (d) V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 19–25. (e) R. Tacke, T. Kornek, T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, M. Pülm, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 140–165. (f) K. Hassler, R. Hummeltenberg, G. Tekautz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4259–4265. (g) 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.
- (4) R. Ilg, D. Troegel, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 548–551.
- (5) C. Strohmann, S. Lüdtkke, O. Ulbrich, *Organometallics* **2000**, *19*, 4223–4227.
- (6) H. N. Peindy, F. Guyon, M. Knorr, A. B. Smith, J. A. Farouq, S. A. Islas, D. Rabinovich, J. A. Golen, C. Strohmann, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 479–482.
- (7) M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3383–3389.
- (8) T. M. Klapötke, B. Krumm, R. Ilg, D. Troegel, R. Tacke, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6908–6915.
- (9) C. Strohmann, D. Schildbach, in: *Silicon Compounds: Silanes and Silicones* (Hrsg.: B. Arkles, G. Larson), Gelest, Inc., Morrisville, PA, **2008**, S. 41–49.
- (10) (a) R. Ilg, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2006**. (b) R. Ilg, D. Troegel, R. Tacke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- (11) (a) R. D. Haugwitz, W. K. Anderson, J. Plowman, R. Kasliwal, D. M. Houston, V. L. Narayanan, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 375–378. (b) W. K. Anderson, R. Kasliwal, D. M. Houston, Y.-S. Wang, V. L. Narayanan, R. D. Haugwitz, J. Plowman, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3789–3797. (c) S. Herold, A. Mezzetti, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Liana, T. Gerfin, V. Gramlich, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *235*, 215–231. (d) H. W. Yim, L. M. Tran, E. D. Dobbin, D. Rabinovich, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2211–2215. (e) H. W. Yim, L. M. Tran, E. E. Pullen, D. Rabinovich, L. M. Liable-Sands, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6234–6239. (f) D. de Groot, J. N. H. Joost, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Piet, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1085–1095. (g) A. W. Holland, R. G. Bergman, *Organometallics* **2002**, *21*, 2149–2152. (h) T. W. Hayton, P. J. Daff, P. Legzdins, S. J. Rettig, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4114–4126. (i)

- M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, X. Solans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2477–2487. (j) J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8870–8888. (k) T. W. Hayton, B. O. Patrick, P. Legzdins, *Organometallics* **2004**, *23*, 657–664. (l) I. Angurell, G. Muller, M. Rocamora, O. Rossell, M. Seco, *Dalton Trans.* **2004**, 2450–2457. (m) T. Weidner, A. Krämer, C. Bruhn, M. Zharnikov, A. Shaporenko, U. Siemeling, F. Träger, *Dalton. Trans.* **2006**, 2767–2777.
- (12) N. J. Lawrence, in: *Science of Synthesis, Houben-Weyl, Methods of Molecular Transformations, Category 1, Vol. 4* (Hrsg.: I. Fleming), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**, S. 579–594.
- (13) J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 824–826.
- (14) D. Seyferth, E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 907–908.
- (15) (a) C. O. Badgett, C. F. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2907; (b) Aktiebolaget Bofors, UK Pat. GB1022880, 16. März **1966**.
- (16) M. Nakanishi, R. Kobayashi, K. Arimura, (Erfinder; Hoshitomi Pharmaceuticals Industries, Ltd., Osaka, Japan), US Pat. 3384642, 21. Mai **1968**.
- (17) (a) C. Eaborn, Z. S. Salih, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *36*, 47–48. (b) J. Braddock-Wilking, Y. Levchinsky, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *588*, 51–59. (c) J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 4987–4994. (d) F. Popp, J. B. Nätscher, J. O. Daiss, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 6014–6028.
- (18) J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, J. B. H. Warneck, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3589–3595.
- (19) J. O. Daiss, C. Burschka, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 678–684.
- (20) E. Lukevics, L. Ignatovich, I. Sleiksha, I. Shestakova, I. Domrachova, J. Popelis, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1109–1113.
- (21) R. F. Fessenden, M. D. Coon, *J. Med. Chem.* **1965**, *8*, 604–608.
- (22) E. Block, M. Aslam, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6729–6731.
- (23) (a) M. Razavet, S. C. Davies, D. L. Hughes, C. J. Pickett, *Chem. Commun.* **2001**, 847–848. (b) M. Razavet, S. C. Davies, D. L. Hughes, J. E. Barclay, D. J. Evans, S. A. Fairhurst, X. Liu, C. J. Pickett, *Dalton. Trans.* **2003**, 586–595. (c) C. Tard, X. Liu, D. L. Hughes, C. J. Pickett, *Chem. Commun.* **2005**, 133–135. (d) C. Tard, X. Liu, S. K. Ibrahim, M. Bruschi, L. De Gioia, S. C. Davies, X. Yang, L.-S. Wang, G. Sawers, C. J. Pickett, *Nature* **2005**, *433*, 610–613. (e) L.-C. Song, J. Cheng, J. Yan, H.-T. Wang,

- X.-F. Liu, Q.-M. Hu, *Organometallics* **2006**, *25*, 1544–1547. (f) U.-P. Apfel, Y. Halpin, H. Görls, J. G. Vos, B. Schweizer, G. Linti, W. Weigand, *Chem. Biodiv.* **2007**, *4*, 2138–2148. (g) J. Windhager, M. Rudolph, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2748–2760. (h) J. Windhager, H. Görls, H. Petzold, G. Mloston, G. Linti, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4462–4471. (i) L.-C. Song, X.-N. Fang, C.-G. Li, J. Yan, H.-L. Bao, Q.-M. Hu, *Organometallics* **2008**, *27*, 3225–3231.
- (24) (a) G. A. Gornowicz, J. W. Ryan, J. L. Speier, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2918–2924. (b) A. Mahadevan, C. Li, P. L. Fuchs, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 3099–3107. (c) A. Fujii, H. Iio, T. Tokorayama, *Synthesis* **1995**, 78–82. (d) S. Menichetti, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1511–1515. (e) F. Foucoin, C. Caupène, J.-F. Lohier, J. Sopkova de Oliveira Santos, S. Perrio, P. Metzner, *Synthesis* **2007**, *9*, 1315–1324.
- (25) E. K. Kim, N. A. Stacey, B. J. Smith, M. D. Dickey, S. C. Johnson, B. C. Trinque, C. G. Wilson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2004**, *22*, 131–135.
- (26) (a) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804. (b) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288. (c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375. (d) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176–182. (e) J. T. Hupp, K. R. Poeppelmeier, *Science* **2005**, *309*, 2008–2009. (f) R. P. Davies, R. J. Less, P. D. Lickiss, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2007**, 2528–2535.
- (27) (a) J.-H. Fournier, X. Wang, J. D. Wuest, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 376–380. (b) D. M. L. Goodgame, P. D. Lickiss, S. J. Rooke, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *343*, 61–73. (c) J. B. Lambert, Z. Liu, C. Liu, *Organometallics* **2008**, *27*, 1464–1469. (d) R. P. Davies, R. J. Less, P. D. Lickiss, K. Robertson, A. J. P. White, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9958–9964.
- (28) M. M. Maye, S. C. Chun, L. Han, D. Rabinovich, C.-J. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4958–4959.
- (29) (a) T. T. Denton, X. Zhang, J. R. Cashman, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 224–239. (b) C. Hocke, O. Prante, S. Löber, H. Hübner, P. Gmeiner, T. Kuwert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 4819–4823. (c) J. A. Wiles, Y. Song, Q. Wang, E. Lucien, A. Hashimoto, J. Cheng, C. W. Marlor, Y. Ou, S. D. Podos, J. A. Thanassi, C. L. Thoma, M. Deshpande, M. J. Pucci, B. J. Bradbury, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 1277–1281. (d) M. G. C. Kahn, E. Konde, F. Dossou, D. C. Labaree, R. B. Hochberg, R. M.

- Hoyte, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3454–3458. (e) B. A. Johns, K. S. Gudmundsson, S. H. Allen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 2858–2862. (f) Y. Gao, A. G. Horti, H. Kuwabara, H. T. Ravert, J. Hilton, D. P. Holt, A. Kumar, M. Alexander, C. J. Endres, D. F. Wong, R. F. Dannals, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 3814–3824.
- (30) M. Schlosser, in: *Organometallics in Synthesis: A Manual* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **2002**, S. 247.
- (31) D. Spitzner, in: *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie* (Hrsg.: R. P. Kreher), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**, S. 604–625.
- (32) (a) M. Schlosser, T. Rausis, C. Bobbio, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 127–129. (b) M. Schlosser, C. Bobbio, T. Rausis, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2494–2502.
- (33) A. F. Stange, S. Tokura, M. Kira, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *612*, 117–124.
- (34) (a) T. Hiyama, in: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 421–453. (b) T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 58–61. (c) P. Pierrat, P. Gros, Y. Fort, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 697–700.
- (35) D. G. Hall, in: *Boronic Acids – Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine* (Hrsg.: D. G. Hall), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 1–99.
- (36) (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483. (b) A. Suzuki, in: *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; S. 49–97. (c) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83–90. (d) J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359–1469. (e) L. Yin, J. Liebscher, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133–173.
- (37) (a) R. L. Letsinger, S. Dandegaonker, W. J. Vullo, J. D. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2223–2227. (b) K. C. Nicolaou, J.-J. Liu, Z. Yang, H. Ueno, E. J. Sorensen, C. F. Claiborne, R. K. Guy, C.-K. Hwang, M. Nakada, P. G. Nantermet, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 634–644. (c) K. Ishihara, H. Yamamoto, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 527–538.
- (38) (a) W. V. Dahlhoff, R. Köster, *Synthesis* **1980**, 936–937. (b) D. A. Evans, R. P. Polniaszek, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5683–5686. (c) A. Gypser, D. Michel, D. S. Nirschl, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7322–7327.
- (39) (a) T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2038–2050; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1910–1922. (b) C. W. Gray Jr., T. A. Houston, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5426–5428.

- (40) (a) Z. Feng, M. Hellberg, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5813–5816. (b) W. Yang, X. Gao, B. Wang, *Med. Res. Rev.* **2003**, *23*, 346–368. (c) A. Paramore, S. Frantz, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2003**, *2*, 611–612. (d) V. Ahmed, Y. Liu, C. Silvestro, S. D. Taylor, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 8564–8573.
- (41) (a) L. K. Mohler, A. W. Csarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2998–2999. (b) M.-F. Paugam, J. T. Bien, B. D. Smith, L. A. J. Chrisstoffels, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9820–9825.
- (42) (a) X. Deng, A. Mayeux, C. Cai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5279–5283. (b) J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo, E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002–1006. (c) X. Deng, C. Cai, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 815–817. (d) J.-U. Kim, H.-B. Lee, J.-S. Shin, Y.-H. Kim, Y.-K. Joe, H.-Y. Oh, C.-G. Park, S.-K. Kwon, *Synthetic Metals* **2005**, *150*, 27–32. (e) Y. You, C.-G. An, D.-S. Lee, J.-J. Kim, S. J. Park, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4706–4713.
- (43) P. R. Parry, C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, B. Tarbit, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7541–7543.
- (44) (a) A. Padwa, S. S. Murphree, *ARKIVOC* **2006**, 6–33.
- (45) P. Besse, H. Veschambre, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 8885–8927.
- (46) W. G. Potter, *Trans. Ass. industr. med. Offrs.* **1963**, *13*, 42–46.
- (47) F.-L. Qing, M. Ji, R. Lu, K. Yan, Z. Mao, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *113*, 139–141.
- (48) (a) A. Lee, J. D. Lichtenhan, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4970–4974. (b) E. G. Shockey, A. G. Bolf, P. F. Jones, J. J. Schwab, K. P. Chaffee, T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 311–327. (c) N. Hosaka, H. Otsuka, M. Hino, A. Takahara, *Langmuir* **2008**, *24*, 5766–5772.
- (49) (a) T. Kálai, C. P. Sár, J. Jekő, K. Hideg, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8125–8127. (b) S. Lazar, M. Soukri, J. M. Leger, C. Jarry, M. Akssira, R. Chirita, I. C. Grig-Alexa, A. Finaru, G. Guillaumet, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6461–6473. (c) X. Xie, T. Lemcke, R. Gussio, D. W. Zaharevitz, M. Leost, L. Meijer, C. Kunick, *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 655–661.
- (50) P. Molnár, J. Deli, G. Tóth, A. Häberli, H. Pfander, K. Bernhard, *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 1254–1255.
- (51) (a) L. Birkofer, A. Kopp, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 87–98. (b) F. Badali, W. Issa, B. Pool, J. M. White, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 251–260.
- (52) J. Goubeau, H. D. Fromm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *317*, 41–53.

-
- (53) V. van Dorsselaer, D. Schirlin, P. Marchal, F. Weber, C. Danzin, *Bioorg. Chem.* **1996**, *B39*, 263–266.
- (54) T. J. Boyle, R. W. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1110–1120.
- (55) Y. Kim, J. G. Verkade, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 917–921.
- (56) F. Biechel, J. Dubuc, M. Henry, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 764–769.
- (57) Y. Kim, J. G. Verkade, *Macromol. Symp.* **2005**, *224*, 105–117.
- (58) C. V. Reddy, J. G. Verkade, *J. Mol. Cat. A* **2007**, *272*, 233–240.
- (59) Ausgewählte Publikationen über die Silylierung von Kieselgel-Oberflächen und daraus resultierenden Anwendungen: (a) P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1996**, *19*, 2723–2752. (b) A. R. Cestari, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *195*, 338–342. (c) C. Giacobini, A. Villarino, L. Franco-Fraguas, F. Batista-Viera, *J. Mol. Cat. B: Enzym.* **1998**, *4*, 313–327. (d) M. E. Mahmoud, M. S. M. Al Saadi, *Anal. Chim. Acta* **2001**, *450*, 239–246. (e) A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 161–165. (f) P. Facci, D. Alliata, L. Andolfi, B. Schnyder, R. Kötz, *Surf. Sci.* **2002**, *504*, 282–292. (g) S. W. Park, Y. I. Kim, K. H. Chung, S. I. Hong, S. W. Kim, *React. Funct. Polym.* **2002**, *51*, 79–92. (h) N. Rochat, A. Troussier, A. Hoang, F. Vinet, *Mater. Sci. Eng., C* **2003**, *23*, 99–103. (i) S. W. Park, J. Lee, S. I. Hong, S. W. Kim, *Process Biochem.* **2003**, *39*, 359–366. (j) E. F. Murphy, D. Ferri, A. Baiker, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2559–2571. (k) R. J. P. Corriu, E. Lanelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reyé, S. Brandès, R. Guilard, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3152–3160. (l) F. Zhang, M. P. Srinivasan, *Langmuir* **2004**, *20*, 2309–2314. (m) J. Horniakova, T. Raja, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, *217*, 73–80. (n) F. Luderer, U. Walschus, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *260*, 37–56. (o) R. Tacke, T. Schmid, M. Merget, *Organometallics* **2005**, *24*, 1780–1783. (p) K. Yamaguchi, T. Imago, Y. Ogasawara, J. Kasai, M. Kotani, N. Mizuno, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1516–1520. (q) I. H. Gübbük, R. Güp, M. Ersöz, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *320*, 376–382. (r) K. Ishii, Y. Kikukawa, M. Shine, N. Kobayashi, T. Tsuru, Y. Sakai, A. Sakoda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2975–2981.
- (60) R. Damrauer, R. A. Davis, M. T. Burke, R. A. Karn, G. T. Goodman, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 121–125.
- (61) U.-P. Apfel, D. Troegel, Y. Halpin, H. Görls, J. G. Vos, R. Tacke, W. Weigand, unveröffentlichte Ergebnisse.
- (62) M. W. Andersen, B. Hildebrandt, G. Köster, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1777–1782.

-
- (63) (a) S. J. Coutts, J. Adams, D. Krolikowski, R. J. Snow, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5109–5112. (b) J. R. Falck, M. Bondlela, S. K. Venkataraman, D. Srinivas, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7148–7150.
- (64) (a) R. J. Edsall, H. A. Harris, E. S. Manas, R. E. Mewshaw, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 3457–3474. (b) R. E. Mewshaw, R. J. Edsall, Jr., C. Yang, E. S. Manas, Z. B. Xu, R. A. Henderson, J. C. Keith, Jr., H. A. Harris, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 3953–3979.
- (65) T. Nokami, Y. Tomida, T. Kamei, K. Itami, J. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 729–731.
- (66) V. Gudipati, D. P. Curran, C. S. Wilcox, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3599–3607.
- (67) (a) Z.-X. Wang, Y. Tu, M. Frohn, J.-R. Zhang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11224–11235. (b) M. Frohn, Z.-X. Wang, Y. Shi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6425–6426.
- (68) (a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**. (b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- (69) M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- (70) (a) E. Nakano, K. Hirotsu, A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 3367. (b) D. Eilerman, R. Lippman, R. Rudman, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1983**, *39*, 263–266.
- (71) Die Wasserstoff-Brückenbindungen wurden mit Hilfe des Programms *PLATON* analysiert. (a) A. L. Spek, *PLATON*, Universität Utrecht, Niederlande, **1998**. (b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- (72) J. Ohshita, N. Honda, K. Nada, T. Iida, T. Mihara, Y. Matsuo, A. Kunai, A. Naka, M. Ishikawa, *Organometallics* **2003**, *22*, 2436–2441.
- (73) N. Wiberg, *Holleman/Wiberg – Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter-Verlag, Berlin/New York, **1995**, S. 1842.
- (74) P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, Deutschland, **1987**; S. 56.
- (75) V. R. Pedireddi, N. SeethaLekshmi, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1903–1906.
- (76) (a) T. Murai, F. Kimura, K. Tsutsui, K. Hasegawa, S. Kato, *Organometallics* **1998**, *17*, 926–932. (b) A. G. Shipov, E. P. Kramarova, T. P. Murasheva, O. B. Artamkina, V. V. Negrebetskii, Y. I. Baukov, S. A. Pogozhikh, Y. E. Ovchinnikov, M. G. Voronkov, A. R. Bassindale, P. G. Taylor, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2006**, *55*, 579–582.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen
Tabelle A1. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **15**, **16**, **23** und **24**.

	15	16	23	24
empirische Formel	C ₄ H ₁₂ O ₃ Si	C ₂₅ H ₃₀ O ₉ S ₃ Si	C ₁₅ H ₁₈ S ₃ Si	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ S ₃ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	136.23	598.76	322.56	336.55
Messtemperatur [K]	100(2)	193(2)	100(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	7.2400(2)	12.673(3)	7.3288(3)	7.8665(10)
<i>b</i> [Å]	8.4818(3)	15.215(3)	12.9975(5)	8.0845(10)
<i>c</i> [Å]	11.9853(4)	15.689(3)	17.1071(6)	12.7729(16)
α [°]	90	88.88(3)	97.650(2)	88.679(15)
β [°]	99.429(2)	87.78(3)	97.306(2)	89.490(15)
γ [°]	90	76.12(3)	90.558(2)	87.990(15)
<i>V</i> [Å ³]	726.05(4)	2934.7(10)	1601.35(11)	811.57(18)
<i>Z</i>	4	4	4	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.246	1.355	1.338	1.377
μ [mm ⁻¹]	0.254	0.341	0.522	0.531
<i>F</i> (000)	296	1256	680	356
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.3 × 0.3	0.5 × 0.3 × 0.3	0.202 × 0.150 × 0.045	0.5 × 0.4 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	5.70–56.88	5.20–58.20	3.16– 66.76	5.18–58.24
Index-Breite	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, –20 ≤ <i>k</i> ≤ 19, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
gemessene Reflexe	19701	42507	86196	8984
unabhängige Reflexe	1808	14389	12267	3927
<i>R</i> _{int}	0.0353	0.0368	0.0429	0.0273
zur Verfeinerung benutzt	1808	14389	12267	3927
verfeinerte Parameter	83	803	349	184
Restraints	0	149	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.060	1.020	1.038	1.068
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0317/0.2428	0.0525/0.5925	0.0509/0.8893	0.0589/0.1917
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0234	0.0438	0.0341	0.0338
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0660	0.1084	0.1033	0.0988
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.446/–0.204	+0.331/–0.336	+0.793/–0.767	+0.374/–0.420

^{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)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A2. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **36**, **37**, **42** und **48**-HOTos.

	36	37	42	48 -HOTos
empirische Formel	C ₆ H ₁₄ O ₂ Si	C ₂₀ H ₂₆ O ₆ S ₂ Si	C ₇ H ₁₆ O ₂ Si	C ₁₃ H ₂₃ NO ₄ SSi
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	146.26	454.62	160.29	317.47
Messtemperatur [K]	193(2)	100(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 (18)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	13.512(2)	25.967(11)	29.618(5)	15.999(2)
<i>b</i> [Å]	7.0387(9)	5.700(2)	5.9370(8)	6.2974(6)
<i>c</i> [Å]	9.1300(13)	7.495(3)	11.0018(17)	16.875(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	103.733(18)	90	99.27(2)	112.411(14)
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	843.5(2)	1109.2(8)	1909.3(5)	1571.8(3)
<i>Z</i>	4	2	8	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.152	1.361	1.115	1.342
μ [mm ⁻¹]	0.215	0.327	0.195	0.294
<i>F</i> (000)	320	480	704	680
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.3 × 0.2	0.4 × 0.1 × 0.04	0.55 × 0.30 × 0.08	0.5 × 0.4 × 0.4
Messbereich 2 θ [°]	6.59–58.40	5.44–54.76	5.58–58.14	5.22–58.18
Index-Breite	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, –9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	–33 ≤ <i>h</i> ≤ 33, –6 ≤ <i>k</i> ≤ 7, –9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	–40 ≤ <i>h</i> ≤ 40, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	11572	12274	13199	15189
unabhängige Reflexe	2246	2513	2525	4159
<i>R</i> _{int}	0.0305	0.0711	0.0684	0.0412
zur Verfeinerung benutzt	2246	2513	2525	4159
verfeinerte Parameter	93	133	97	194
Restraints	3	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.035	1.031	1.047	1.066
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0688/0.1910	0.0481/0.1731	0.0837/0.0000	0.0582/0.4008
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0375	0.0476	0.0462	0.0347
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1095	0.1120	0.1292	0.0989
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.501/–0.317	+0.313/–0.212	+0.284/–0.292	+0.524/–0.416

^{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)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A3. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **55**, **58-0.5(CH₃)₂CO**, **59** und **72**.

	55	58-0.5(CH₃)₂CO	59	72
empirische Formel	C ₄ H ₁₂ O ₃ SSi	C _{14.5} H ₁₈ BFNO _{2.5} Si	C ₁₃ H ₁₅ BCINO ₂ Si	C ₂₈ H ₆₈ O ₁₆ Si ₂ Ti ₄
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	168.29	304.20	291.61	908.60
Messtemperatur [K]	183(2)	193(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>C2/c</i> (15)	<i>P2₁/c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	7.2699(15)	6.6964(10)	20.5093(8)	18.7195(19)
<i>b</i> [Å]	9.6012(19)	22.190(3)	15.6888(6)	12.7310(13)
<i>c</i> [Å]	11.807(2)	11.1528	9.7982(4)	18.8720(18)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	97.43(3)	97.817(18)	105.419(2)	98.032(4)
γ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	817.2(3)	1641.8(4)	3039.3(2)	4453.4(8)
<i>Z</i>	4	4	8	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.368	1.231	1.275	1.355
μ [mm ⁻¹]	0.486	0.158	0.326	0.803
<i>F</i> (000)	360	640	1216	1920
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.4	0.5 × 0.4 × 0.2	0.230 × 0.095 × 0.047	0.25 × 0.25 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.48–58.22	5.20–58.12	3.32–66.82	3.88–52.38
Index-Breite	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -30 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	12992	23419	48634	167738
unabhängige Reflexe	2122	4240	5811	8825
<i>R</i> _{int}	0.0353	0.0371	0.0566	0.0628
zur Verfeinerung benutzt	2122	4240	5811	8825
verfeinerte Parameter	97	207	180	445
Restraints	4	9	0	159
<i>S</i> ^{a)}	1.076	1.037	1.045	1.042
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0547/0.2689	0.0737/0.4762	0.0480/2.3900	0.0854/12.8565
<i>R1</i> ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0334	0.0441	0.0379	0.0749
<i>wR2</i> ^{d)} (alle Daten)	0.0933	0.1274	0.1058	0.2057
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.386/-0.322	+0.335/-0.384	+0.622/-0.385	+1.162/-1.181

^{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)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A4. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **81**, **91** und **100-HCl**.

	81	91	100-HCl
empirische Formel	C ₁₂ H ₁₇ I ₃ O ₃ Si	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Si	C ₆ H ₁₅ Cl ₂ NSi
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	618.05	404.49	200.18
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	10.5368(16)	7.4553(15)	14.086(2)
<i>b</i> [Å]	10.7380(13)	16.489(3)	6.3760(7)
<i>c</i> [Å]	16.502(3)	15.874(3)	11.5278(17)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.330(19)	99.11(3)	95.894(18)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1842.4(5)	1926.8(7)	1029.8(2)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	2.228	1.394	1.291
μ [mm ⁻¹]	5.155	0.155	0.685
<i>F</i> (000)	1144	848	424
Kristalldimensionen [mm]	0.4 × 0.3 × 0.2	0.5 × 0.3 × 0.2	0.4 × 0.3 × 0.05
Messbereich 2 θ [°]	5.00–55.88	4.94–58.20	5.82–58.16
Index-Breite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
gemessene Reflexe	31168	26763	14373
unabhängige Reflexe	4374	5086	2591
<i>R</i> _{int}	0.0528	0.0325	0.0443
zur Verfeinerung benutzt	4374	5086	2591
verfeinerte Parameter	175	262	100
Restraints	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.040	1.039	1.051
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0370/4.4221	0.0521/0.4923	0.0443/0.2844
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0342	0.0354	0.0319
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0836	0.0963	0.0820
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+1.527/-1.322	+0.295/-0.209	+0.323/-0.306

^{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)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A5. Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **120**, **122** und **125**.

	120	122	125
empirische Formel	C ₁₉ H ₂₅ BFNO ₂ Si	C ₁₃ H ₁₃ BrClNSi	C ₁₉ H ₁₈ FNOSi
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	357.30	326.69	323.43
Messtemperatur [K]	193(2)	100(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>Pbcn</i> (60)
<i>a</i> [Å]	12.0086(15)	6.2696(13)	15.218(3)
<i>b</i> [Å]	12.2203(14)	9.6147(19)	9.2640(10)
<i>c</i> [Å]	13.4878(18)	12.194(2)	24.984(3)
α [°]	90	95.37(3)	90
β [°]	92.594(16)	100.82(3)	90
γ [°]	90	98.07(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	1977.3(4)	709.4(2)	3522.3(9)
<i>Z</i>	4	2	8
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.200	1.529	1.220
μ [mm ⁻¹]	0.139	3.148	0.146
<i>F</i> (000)	760	328	1360
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.3 × 0.1	0.40 × 0.26 × 0.19	0.5 × 0.4 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.56–58.22	3.42–65.88	5.36–58.22
Index-Breite	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
gemessene Reflexe	20682	41227	48816
unabhängige Reflexe	5269	5247	4704
<i>R</i> _{int}	0.0498	0.0488	0.0410
zur Verfeinerung benutzt	5269	5247	4704
verfeinerte Parameter	304	163	214
Restraints	14	6	0
<i>S</i> ^{a)}	1.052	1.045	1.066
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0681/ 0.1642	0.0342/0.1475	0.0654/0.7362
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0455	0.0239	0.0410
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1276	0.0659	0.1198
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.328/- 0.314	+0.754/-0.375	+0.329/-0.374

^{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)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Verbindung 15

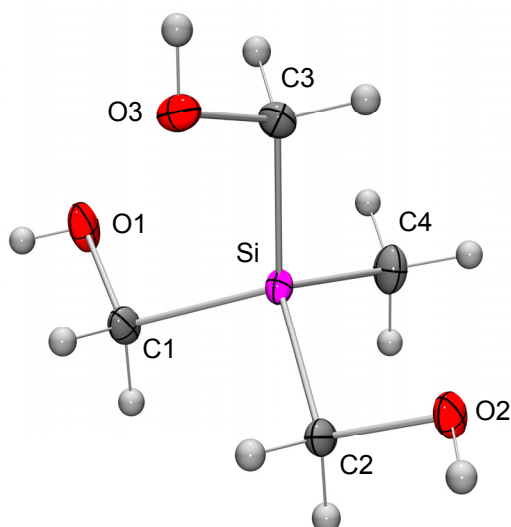


Abb. A1. Struktur von **15** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A6. 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.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	7283(1)	2405(1)	9011(1)	12(1)	C1	4991(1)	2387(1)	9553(1)	17(1)
O1	3429(1)	2134(1)	8670(1)	25(1)	C2	9072(1)	2903(1)	10282(1)	16(1)
O2	10881(1)	3104(1)	9951(1)	18(1)	C3	7275(1)	3954(1)	7892(1)	16(1)
O3	6867(1)	5500(1)	8287(1)	17(1)	C4	7834(1)	493(1)	8377(1)	22(1)

Tabelle A7. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **15**.

Si–C1	1.8790(10)	Si–C2	1.8792(10)	Si–C3	1.8763(9)
Si–C4	1.8612(10)	O1–C1	1.4328(12)	O1–H1	0.741(17)
O2–C2	1.4396(11)	O2–H2	0.803(15)	O3–C3	1.4413(11)
O3–H3	0.776(15)				
C1–Si–C2	104.57(4)	C1–Si–C3	110.69(4)	C1–Si–C4	113.24(4)
C2–Si–C3	110.06(4)	C2–Si–C4	111.19(5)	C3–Si–C4	107.12(4)
C1–O1–H1	106.1(13)	C2–O2–H2	107.3(10)	C3–O3–H3	106.2(10)
Si–C1–O1	112.37(6)	Si–C2–O2	112.37(6)	Si–C3–O3	112.29(6)

Verbindung 16

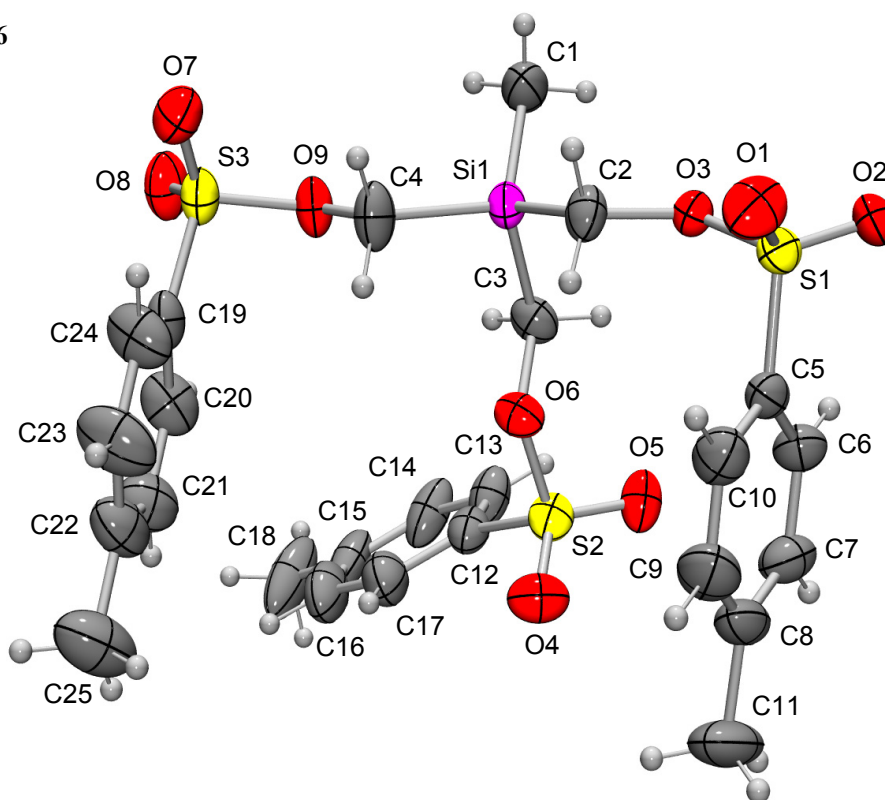


Abb. A2. Struktur von Molekül I im Kristall von **16** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

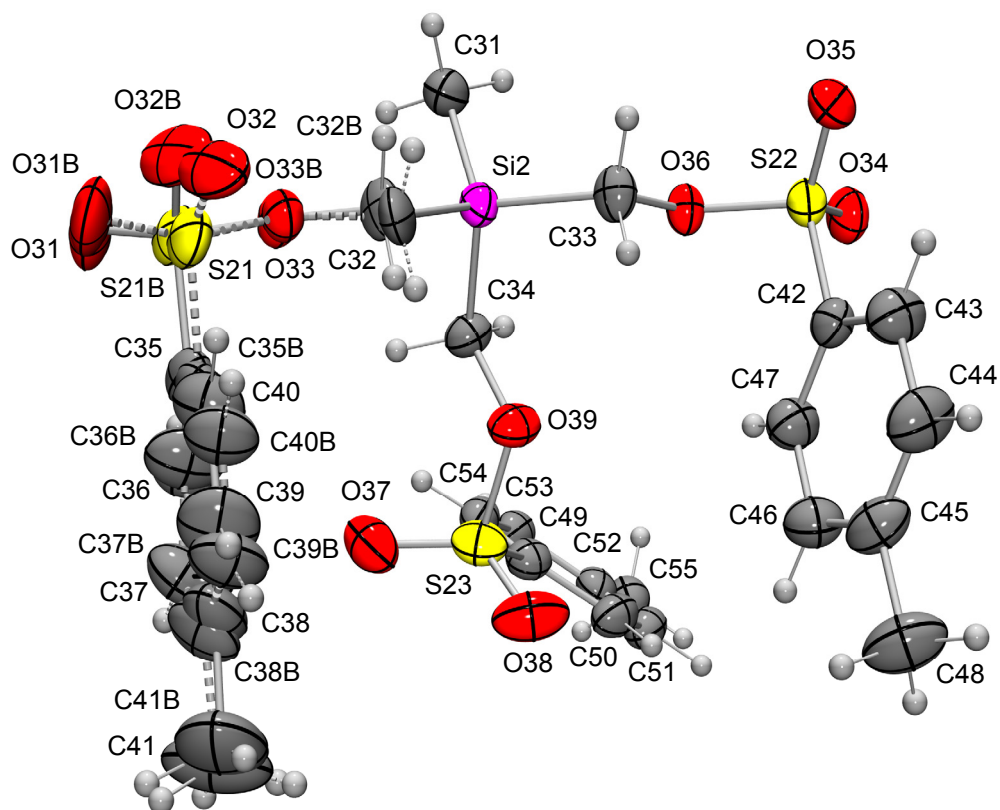


Abb. A3. Fehlgeordnete Struktur von Molekül II im Kristall von **16** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien beschreiben den fehlgeordneten Molekülteil mit der geringeren Besetzung (36.0(16)%; B-Teil).

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **16**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si1	-424(1)	3507(1)	3908(1)	37(1)	O31B	1190(5)	2679(6)	11766(5)	90(2)
S1	-2358(1)	1875(1)	2956(1)	39(1)	O32	3304(12)	1410(10)	12583(5)	75(3)
S2	-1194(1)	2361(1)	6254(1)	41(1)	O32B	2742(8)	1814(6)	12578(3)	85(2)
S3	2683(1)	3850(1)	4437(1)	45(1)	O33	3119(9)	2690(9)	11589(9)	40(2)
O1	-1653(1)	1399(1)	2300(1)	59(1)	O33B	2924(5)	2945(5)	11463(6)	43(1)
O2	-3480(1)	2261(1)	2800(1)	53(1)	O34	7959(1)	4581(1)	9920(1)	43(1)
O3	-1916(1)	2709(1)	3245(1)	36(1)	O35	8243(1)	3705(1)	11272(1)	45(1)
O4	-739(1)	1421(1)	6395(1)	56(1)	O36	6538(1)	3963(1)	10494(1)	33(1)
O5	-2344(1)	2696(1)	6226(1)	52(1)	O37	3296(1)	2655(1)	8667(1)	57(1)
O6	-653(1)	2575(1)	5370(1)	41(1)	O38	5182(2)	1878(1)	8245(1)	61(1)
O7	3131(1)	3707(1)	3588(1)	59(1)	O39	4866(1)	2942(1)	9373(1)	41(1)
O8	2756(1)	4636(1)	4886(1)	61(1)	C31	3975(2)	4683(2)	11546(1)	44(1)
O9	1416(1)	3912(1)	4435(1)	45(1)	C32	4299(12)	2573(11)	11477(13)	57(4)
C1	-898(2)	4641(2)	3423(2)	56(1)	C32B	4117(7)	2652(6)	11520(6)	41(2)
C2	-734(2)	2562(2)	3287(1)	43(1)	C33	6135(1)	3302(1)	11026(1)	37(1)
C3	-1051(2)	3488(1)	5011(1)	42(1)	C34	4196(2)	3711(1)	9851(1)	38(1)
C4	1096(2)	3189(2)	3982(2)	52(1)	C35	2845(15)	1146(11)	11027(9)	39(3)
C5	-2265(2)	1195(1)	3874(1)	37(1)	C35B	2610(9)	1395(7)	10993(5)	44(2)
C6	-2992(2)	1475(2)	4553(1)	46(1)	C36	2320(20)	1488(14)	10301(11)	70(5)
C7	-2891(2)	947(2)	5292(1)	54(1)	C36B	2217(11)	1589(7)	10183(6)	56(2)
C8	-2078(2)	158(2)	5356(2)	57(1)	C37	2370(30)	921(17)	9621(15)	64(5)
C9	-1374(2)	-110(2)	4674(2)	63(1)	C37B	2508(18)	944(10)	9544(9)	64(3)
C10	-1453(2)	399(2)	3931(2)	52(1)	C38	3000(20)	52(13)	9616(12)	60(4)
C11	-1966(3)	-375(2)	6189(2)	89(1)	C38B	3127(13)	91(8)	9729(7)	63(3)
C12	-697(2)	2986(2)	7001(1)	43(1)	C39	3590(20)	-259(14)	10338(13)	64(4)
C13	-1314(2)	3827(2)	7251(1)	54(1)	C39B	3485(14)	-99(7)	10552(8)	71(2)
C14	-915(2)	4282(2)	7882(2)	68(1)	C40	3475(19)	274(12)	11051(11)	56(3)
C15	83(2)	3895(2)	8250(1)	68(1)	C40B	3261(10)	549(8)	11176(6)	59(2)
C16	682(2)	3072(2)	7970(2)	73(1)	C41	3190(30)	-525(18)	8838(13)	101(7)
C17	303(2)	2604(2)	7350(1)	59(1)	C41B	3342(16)	-633(10)	9055(9)	113(5)
C18	491(3)	4385(3)	8948(2)	107(2)	C42	8263(1)	2814(1)	9871(1)	36(1)
C19	3175(1)	2878(2)	5062(1)	42(1)	C43	9105(2)	2139(2)	10178(1)	50(1)
C20	2956(2)	2903(2)	5937(2)	59(1)	C44	9465(2)	1350(2)	9706(1)	58(1)
C21	3290(2)	2135(2)	6421(2)	63(1)	C45	8984(2)	1221(2)	8954(1)	50(1)
C22	3852(2)	1322(2)	6056(2)	62(1)	C46	8128(2)	1905(2)	8669(1)	50(1)
C23	4050(3)	1320(2)	5183(2)	81(1)	C47	7771(2)	2705(2)	9115(1)	45(1)
C24	3720(2)	2080(2)	4683(2)	64(1)	C48	9377(3)	360(2)	8447(2)	70(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C25	4208(3)	481(2)	6601(2)	95(1)	C49	4442(2)	3565(1)	7792(1)	36(1)
Si2	4608(1)	3616(1)	10995(1)	32(1)	C50	5294(2)	3476(2)	7184(1)	42(1)
Si2B	4608(1)	3616(1)	10995(1)	32(1)	C51	5290(2)	4173(2)	6600(1)	40(1)
S21	2655(7)	1856(8)	11906(3)	60(2)	C52	4463(1)	4965(1)	6618(1)	36(1)
S21B	2306(5)	2212(4)	11792(2)	59(1)	C53	3629(1)	5046(1)	7244(1)	37(1)
S22	7819(1)	3829(1)	10434(1)	35(1)	C54	3605(1)	4351(1)	7820(1)	37(1)
S23	4407(1)	2677(1)	8511(1)	44(1)	C55	4453(2)	5725(2)	5989(1)	45(1)
O31	1513(10)	2238(12)	12050(9)	92(4)					

Tabelle A9: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **16**.

Si1–C1	1.845(3)	Si1–C2	1.878(2)	Si1–C3	1.879(2)
Si1–C4	1.878(2)	S1–O1	1.4256(16)	S1–O2	1.4304(16)
S1–O3	1.5851(14)	S1–C5	1.747(2)	S2–O4	1.4249(18)
S2–O5	1.4260(15)	S2–O6	1.5864(14)	S2–C12	1.749(2)
S3–O7	1.4264(16)	S3–O8	1.4241(17)	S3–O9	1.5857(13)
S3–C19	1.757(2)	O3–C2	1.464(2)	O6–C3	1.468(2)
O9–C4	1.465(2)	C5–C6	1.385(3)	C5–C10	1.393(3)
C6–C7	1.391(3)	C7–C8	1.386(4)	C8–C9	1.370(4)
C8–C11	1.518(3)	C9–C10	1.381(3)	C12–C13	1.385(3)
C12–C17	1.390(3)	C13–C14	1.396(3)	C14–C15	1.402(4)
C15–C16	1.370(4)	C15–C18	1.511(3)	C16–C17	1.383(4)
C19–C20	1.389(3)	C19–C24	1.378(3)	C20–C21	1.370(4)
C21–C22	1.392(4)	C22–C23	1.382(4)	C22–C25	1.512(4)
C23–C24	1.373(4)	Si2–C31	1.844(2)	Si2–C32	1.863(12)
Si2–C33	1.8804(18)	Si2–C34	1.8828(18)	S21–O31	1.435(7)
S21–O32	1.427(8)	S21–O33	1.586(9)	S21–C35	1.741(9)
S21B–O31B	1.424(5)	S21B–O32B	1.434(5)	S21B–O33B	1.578(6)
S21B–C35B	1.748(6)	S22–O34	1.4287(15)	S22–O35	1.4318(14)
S22–O36	1.5852(12)	S22–C42	1.755(2)	S23–O37	1.4283(17)
S23–O39	1.5888(13)	S23–O38	1.4262(17)	S23–C49	1.752(2)
O33–C32	1.467(12)	O33B–C32B	1.475(7)	O36–C33	1.467(2)
O39–C34	1.470(2)	C35–C36	1.371(12)	C35B–C36B	1.383(8)
C36–C40	1.376(10)	C36B–C40B	1.385(7)	C36–C37	1.377(12)
C36B–C37B	1.393(8)	C37–C38	1.374(12)	C37B–C38B	1.379(9)
C38–C39	1.393(12)	C38B–C39B	1.387(8)	C38–C41	1.496(13)
C38B–C41B	1.512(8)	C39–C40	1.377(11)	C39B–C40B	1.375(7)
C42–C43	1.386(3)	C42–C47	1.392(3)	C43–C44	1.393(3)
C44–C45	1.388(3)	C45–C46	1.391(3)	C45–C48	1.515(3)
C46–C47	1.385(3)	C49–C50	1.395(3)	C49–C54	1.396(3)
C50–C51	1.388(3)	C51–C52	1.394(3)	C52–C53	1.400(2)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C52–C55	1.503(3)	C53–C54	1.382(3)		
C1–Si1–C2	114.51(11)	C1–Si1–C3	109.77(11)	C1–Si1–C4	111.36(12)
C2–Si1–C3	108.14(10)	C2–Si1–C4	104.13(9)	C3–Si1–C4	108.64(10)
O1–S1–O2	120.39(10)	O1–S1–O3	109.38(9)	O1–S1–C5	109.33(10)
O2–S1–O3	103.99(9)	O2–S1–C5	109.08(9)	O3–S1–C5	103.25(8)
O4–S2–O5	120.05(11)	O4–S2–O6	104.12(9)	O4–S2–C12	109.25(11)
O5–S2–O6	109.08(9)	O5–S2–C12	108.65(10)	O6–S2–C12	104.57(9)
O7–S3–O8	119.85(11)	O7–S3–O9	109.40(9)	O7–S3–C19	109.61(10)
O8–S3–O9	103.81(9)	O8–S3–C19	109.85(10)	O9–S3–C19	102.87(9)
S1–O3–C2	116.60(12)	S2–O6–C3	116.71(11)	S3–O9–C4	115.68(12)
Si1–C2–O3	108.70(13)	Si1–C3–O6	107.83(12)	Si1–C4–O9	107.84(14)
S1–C5–C6	118.88(16)	S1–C5–C10	120.51(16)	C6–C5–C10	120.58(19)
C5–C6–C7	118.6(2)	C6–C7–C8	121.1(2)	C7–C8–C9	119.3(2)
C7–C8–C11	119.3(3)	C9–C8–C11	121.4(3)	C8–C9–C10	121.0(2)
C5–C10–C9	119.4(2)	S2–C12–C13	119.92(16)	S2–C12–C17	118.38(18)
C13–C12–C17	121.7(2)	C12–C13–C14	118.2(2)	C13–C14–C15	120.6(3)
C14–C15–C16	119.4(2)	C14–C15–C18	120.0(3)	C16–C15–C18	120.5(3)
C15–C16–C17	121.1(3)	C12–C17–C16	119.0(3)	S3–C19–C20	119.58(17)
S3–C19–C24	120.31(17)	C20–C19–C24	120.0(2)	C19–C20–C21	119.8(2)
C20–C21–C22	121.4(2)	C21–C22–C23	117.3(3)	C21–C22–C25	120.6(3)
C23–C22–C25	122.2(3)	C22–C23–C24	122.5(2)	C19–C23–C24	119.0(2)
C31–Si2–C32	115.8(7)	C31–Si2–C33	113.49(10)	C31–Si2–C34	109.24(10)
C32–Si2–C33	100.0(5)	C32–Si2–C34	108.8(6)	C33–Si2–C34	109.11(9)
O31–S21–O32	120.4(6)	O31–S21–O33	104.0(6)	O31–S21–C35	109.2(8)
O32–S21–O33	108.2(6)	O32–S21–C35	109.4(6)	O33–S21–C35	104.3(8)
O31B–S21B–O32B	119.7(3)	O31B–S21B–O33B	103.4(3)	O31B–S21B–C35B	109.7(4)
O32B–S21B–O33B	110.2(4)	O32B–S21B–C35B	109.2(4)	O33B–S21B–C35B	103.2(5)
O34–S22–O35	119.75(9)	O34–S22–O36	103.15(8)	O34–S22–C42	110.65(8)
O35–S22–O36	109.69(8)	O35–S22–C42	109.05(9)	O36–S22–C42	103.14(8)
O37–S23–O38	119.92(12)	O37–S23–O39	108.24(8)	O37–S23–C49	107.97(10)
O38–S23–O39	104.12(9)	O38–S23–C49	109.85(10)	O39–S23–C49	105.85(9)
S21–O33–C32	119.2(8)	S21B–O33B–C32B	113.8(4)	S22–O36–C33	115.87(11)
S23–O39–C34	117.59(11)	Si2–C32–O33	110.1(10)	Si2–C33–O36	107.37(12)
Si2–C34–O39	109.04(12)	S21–C35–C36	117.1(10)	S21–C35–C40	122.4(9)
C36–C35–C40	120.5(11)	S21B–C35B–C36B	120.8(6)	S21B–C35B–C40B	119.2(6)
C36B–C35B–C40B	119.9(6)	C35–C36–C37	118.8(13)	C35B–C36B–C37B	120.1(8)
C36–C37–C38	122.0(14)	C36B–C37B–C38B	120.2(9)	C37–C38–C39	118.0(13)
C37–C38–C41	122.5(15)	C39–C38–C41	119.1(14)	C37B–C38B–C39B	118.8(7)
C37B–C38B–C41B	119.8(8)	C39B–C38B–C41B	121.3(9)	C38–C39–C40	120.3(13)
C38B–C39B–C40B	121.6(7)	C35–C40–C39	120.0(12)	C35B–C40B–C39B	119.3(7)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

S22–C42–C43	119.71(15)	S22–C42–C47	119.31(15)	C43–C42–C47	120.97(19)
C42–C43–C44	118.7(2)	C43–C44–C45	121.5(2)	C44–C45–C46	118.5(2)
C44–C45–C48	121.2(2)	C46–C45–C48	120.3(2)	C45–C46–C47	121.2(2)
C42–C47–C46	119.13(19)	S23–C49–C50	119.91(15)	S23–C49–C54	119.64(14)
C50–C49–C54	120.44(18)	C49–C50–C51	119.15(18)	C50–C51–C52	121.34(17)
C51–C52–C53	118.43(18)	C51–C52–C55	121.73(17)	C53–C52–C55	119.84(17)
C52–C53–C54	121.12(17)	C49–C53–C54	119.48(16)		

Verbindung **23**

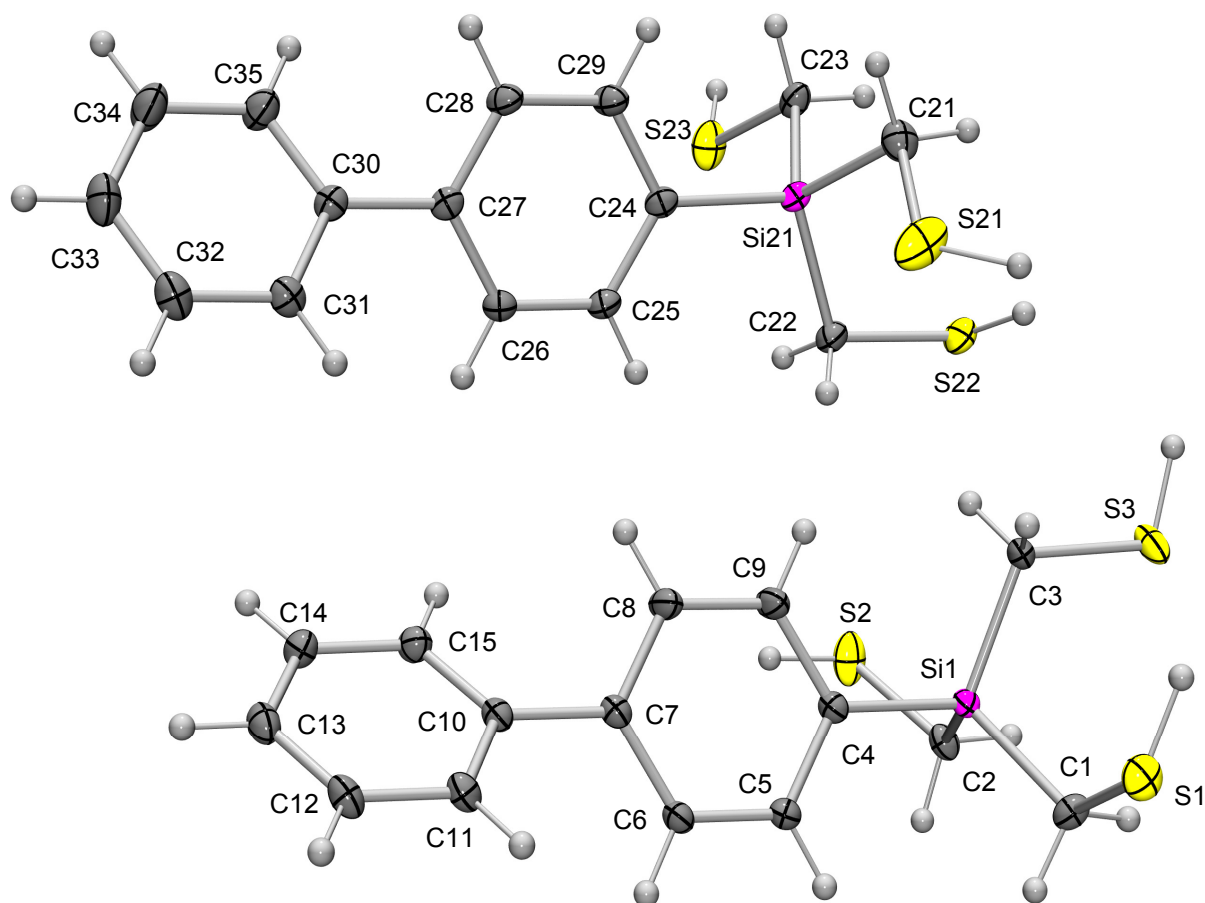


Abb. A4. Struktur von Molekül I (unten) und Molekül II (oben) im Kristall von **23** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A10. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **23**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si1	6597(1)	10548(1)	3210(1)	13(1)	C12	8349(2)	8671(1)	-1519(1)	19(1)
Si21	7275(1)	5659(1)	3552(1)	15(1)	C13	7551(2)	7690(1)	-1797(1)	20(1)
S1	9942(1)	12116(1)	3643(1)	24(1)	C14	6670(2)	7155(1)	-1293(1)	20(1)
S2	2898(1)	9332(1)	3064(1)	29(1)	C15	6594(2)	7597(1)	-510(1)	18(1)
S3	7726(1)	10255(1)	4955(1)	24(1)	C21	9617(2)	6024(1)	4106(1)	23(1)
S21	10593(1)	7115(1)	3720(1)	36(1)	C22	5743(2)	6808(1)	3599(1)	19(1)
S22	5696(1)	7396(1)	4622(1)	24(1)	C23	6298(2)	4631(1)	4068(1)	19(1)
S23	3985(1)	4234(1)	3612(1)	29(1)	C24	7445(2)	5149(1)	2490(1)	16(1)
C1	7454(2)	11933(1)	3470(1)	18(1)	C25	6643(2)	5634(1)	1850(1)	18(1)
C2	4086(2)	10589(1)	3322(1)	18(1)	C26	6776(2)	5222(1)	1065(1)	18(1)
C3	7778(2)	9718(1)	3921(1)	18(1)	C27	7703(2)	4302(1)	888(1)	16(1)
C4	6938(2)	9986(1)	2178(1)	15(1)	C28	8502(2)	3810(1)	1521(1)	19(1)
C5	6666(2)	10565(1)	1540(1)	16(1)	C29	8388(2)	4230(1)	2306(1)	19(1)
C6	6832(2)	10117(1)	767(1)	16(1)	C30	7855(2)	3855(1)	54(1)	17(1)
C7	7240(1)	9066(1)	602(1)	15(1)	C31	8022(2)	4494(1)	-532(1)	20(1)
C8	7511(2)	8481(1)	1234(1)	19(1)	C32	8192(2)	4068(1)	-1309(1)	24(1)
C9	7385(2)	8938(1)	2008(1)	20(1)	C33	8188(2)	2999(1)	-1516(1)	29(1)
C10	7366(2)	8587(1)	-225(1)	15(1)	C34	8013(2)	2353(1)	-941(1)	31(1)
C11	8235(2)	9120(1)	-741(1)	17(1)	C35	7860(2)	2776(1)	-162(1)	25(1)

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

Si1–C1	1.8784(11)	Si1–C2	1.8745(11)	Si1–C3	1.8691(11)
Si1–C4	1.8667(11)	Si21–C21	1.8762(13)	Si21–C22	1.8764(12)
Si21–C23	1.8797(12)	Si21–C24	1.8691(11)	S1–C1	1.8179(12)
S2–C2	1.8182(12)	S3–C3	1.8182(11)	S21–C21	1.8189(14)
S22–C22	1.8181(12)	S23–C23	1.8129(13)	C4–C5	1.4030(15)
C4–C9	1.4055(16)	C5–C6	1.3921(15)	C6–C7	1.4002(15)
C7–C8	1.3977(15)	C7–C10	1.4825(15)	C8–C9	1.3920(15)
C10–C11	1.4007(15)	C10–C15	1.4008(16)	C11–C12	1.3929(15)
C12–C13	1.3948(17)	C13–C14	1.3916(17)	C14–C15	1.3938(16)
C24–C25	1.4029(16)	C24–C29	1.4053(16)	C25–C26	1.3934(16)
C26–C27	1.3991(16)	C27–C28	1.3995(16)	C27–C30	1.4857(15)
C28–C29	1.3937(16)	C30–C31	1.3998(16)	C30–C35	1.4010(17)
C31–C32	1.3924(17)	C32–C33	1.387(2)	C33–C34	1.392(2)
C34–C35	1.3918(18)				
C1–Si1–C2	104.85(5)	C1–Si1–C3	110.68(5)	C1–Si1–C4	112.66(5)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C2–Si1–C3	109.27(5)	C2–Si1–C4	110.73(5)	C3–Si1–C4	108.59(5)
C21–Si21–C22	110.59(6)	C21–Si21–C23	106.39(6)	C21–Si21–C24	110.59(5)
C22–Si21–C23	109.07(5)	C22–Si21–C24	109.60(5)	C23–Si21–C24	110.55(5)
S1–C1–Si1	115.30(6)	S2–C2–Si1	113.60(6)	S3–C3–Si1	112.67(6)
Si1–C4–C5	121.95(8)	Si1–C4–C9	120.55(8)	C5–C4–C9	117.42(10)
C4–C5–C6	121.12(10)	C5–C6–C7	120.95(10)	C6–C7–C8	118.40(10)
C6–C7–C10	120.67(9)	C8–C7–C10	120.93(10)	C7–C8–C9	120.50(10)
C4–C9–C8	121.58(10)	C7–C10–C11	120.74(10)	C7–C10–C15	120.58(10)
C11–C10–C15	118.68(10)	C10–C11–C12	120.72(11)	C11–C12–C13	119.93(10)
C12–C13–C14	119.96(10)	C13–C14–C15	119.98(11)	C10–C15–C14	120.70(10)
S21–C21–Si21	110.01(7)	S22–C22–Si21	111.03(6)	S23–C23–Si21	111.18(6)
Si21–C24–C25	123.10(8)	Si21–C24–C29	119.75(8)	C25–C24–C29	117.14(10)
C24–C25–C26	121.50(10)	C25–C26–C27	120.93(10)	C26–C27–C28	118.08(10)
C26–C27–C30	121.50(10)	C28–C27–C30	120.42(10)	C27–C28–C29	120.84(10)
C24–C29–C28	121.50(11)	C27–C30–C31	121.15(10)	C27–C30–C35	120.37(10)
C31–C30–C35	118.48(11)	C30–C31–C32	120.71(12)	C31–C32–C33	120.31(12)
C32–C33–C34	119.60(12)	C33–C34–C35	120.26(13)	C30–C35–C34	120.64(12)

Verbindung 24

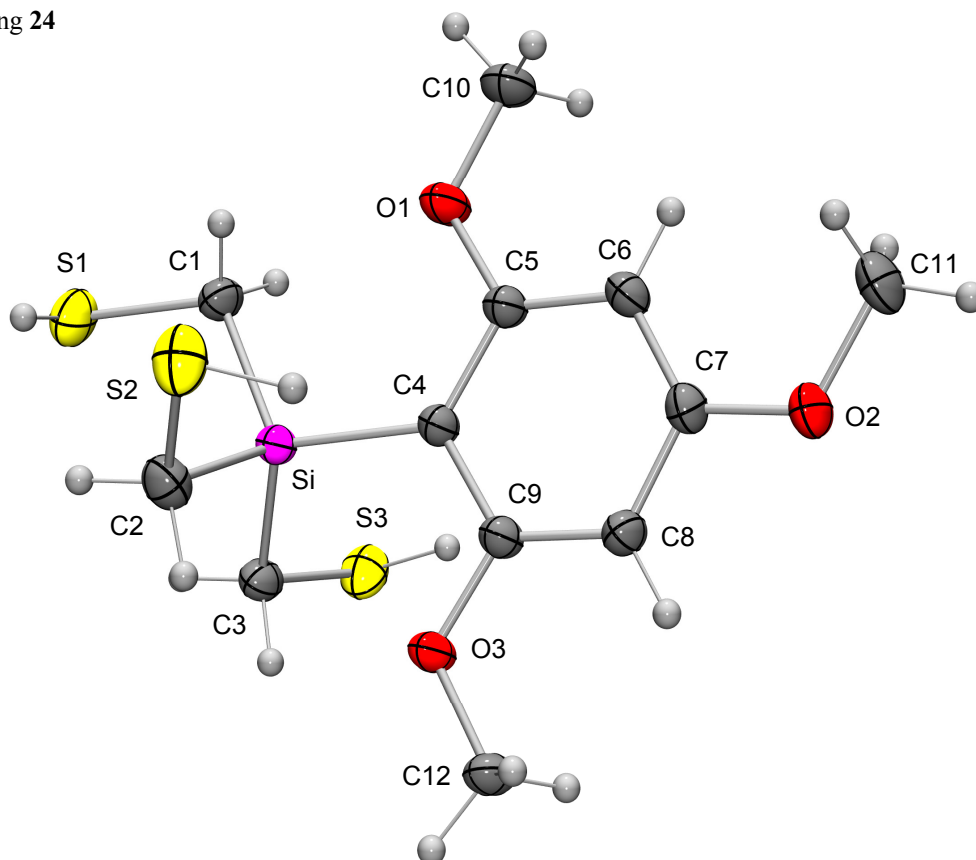


Abb. A5. Struktur von **24** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A12. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **24**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	1366(1)	7288(1)	8065(1)	22(1)	C4	2280(2)	8920(2)	7175(1)	23(1)
S1	-212(1)	3816(1)	8176(1)	40(1)	C5	2171(2)	8978(2)	6076(1)	25(1)
S2	-2054(1)	9326(1)	7976(1)	38(1)	C6	2754(2)	10303(2)	5459(1)	26(1)
S3	4977(1)	5798(1)	8522(1)	36(1)	C7	3479(2)	11608(2)	5962(1)	26(1)
O1	1447(2)	7650(1)	5641(1)	38(1)	C8	3654(2)	11606(2)	7049(1)	26(1)
O2	4068(2)	12982(1)	5455(1)	36(1)	C9	3042(2)	10280(2)	7631(1)	24(1)
O3	3116(2)	10185(1)	8702(1)	30(1)	C10	1398(2)	7547(2)	4526(1)	36(1)
C1	630(2)	5454(2)	7330(1)	27(1)	C11	3835(2)	13128(2)	4347(1)	38(1)
C2	-504(2)	8225(2)	8812(1)	32(1)	C12	3882(2)	11512(2)	9223(1)	29(1)
C3	2933(2)	6480(2)	9076(1)	28(1)					

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

Si-C1	1.8835(14)	Si-C2	1.8911(15)	Si-C3	1.8831(15)
Si-C4	1.8803(13)	S1-C1	1.8280(14)	S1-H1S	1.10(3)
S2-C2	1.8230(17)	S2-H2S	1.20(3)	S3-C3	1.8241(16)
S3-H3S	1.19(2)	O1-C5	1.3645(16)	O1-C10	1.4288(17)
O2-C7	1.3659(16)	O2-C11	1.4307(18)	O3-C9	1.3705(15)
O3-C12	1.4287(16)	C4-C5	1.4058(17)	C4-C9	1.4105(18)
C5-C6	1.4031(18)	C6-C7	1.389(2)	C7-C8	1.3966(18)
C8-C9	1.3881(18)				
C1-Si-C2	108.79(7)	C1-Si-C3	107.32(6)	C1-Si-C4	112.56(6)
C2-Si-C3	106.41(7)	C2-Si-C4	109.09(6)	C3-Si-C4	112.43(6)
C1-S1-H1S	95.1(14)	C2-S2-H2S	97.4(12)	C3-S3-H3S	96.2(12)
C5-O1-C10	119.18(11)	C7-O2-C11	117.93(12)	C9-O3-C12	117.48(10)
Si-C1-S1	113.73(7)	Si-C2-S2	113.49(8)	Si-C3-S3	113.54(7)
Si-C4-C5	125.67(10)	Si-C4-C9	118.37(9)	C5-C4-C9	115.80(11)
O1-C5-C4	115.41(11)	O1-C5-C6	121.61(11)	C4-C5-C6	122.98(12)
C5-C6-C7	118.10(12)	O2-C7-C6	123.91(12)	O2-C7-C8	114.49(12)
C6-C7-C8	121.60(12)	C7-C8-C9	118.40(12)	O3-C9-C4	114.14(11)
O3-C9-C8	122.76(12)	C4-C9-C8	123.10(11)		

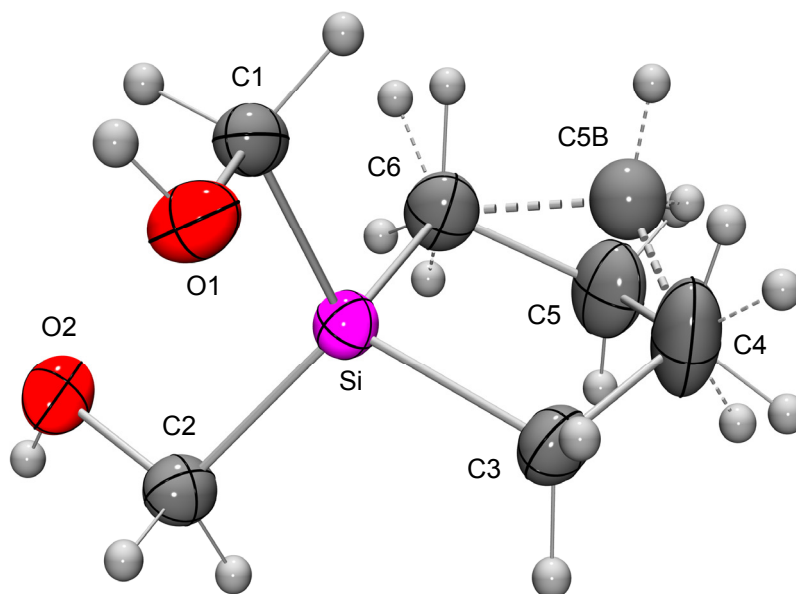
Verbindung **36**

Abb. A6. Struktur von **36** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien beschreiben den fehlgeordneten Molekülteil mit der geringeren Besetzung (17.8(7)%; B-Teil).

Tabelle A14. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **36**. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	7252(1)	339(1)	1272(1)	28(1)	C4	9182(1)	-760(4)	1524(2)	60(1)
O1	5882(1)	-948(2)	-1274(1)	36(1)	C4B	9182(1)	-760(4)	1524(2)	60(1)
O2	5944(1)	2631(2)	2323(1)	37(1)	C5	9071(2)	-510(4)	3115(2)	49(1)
C1	6258(1)	-1417(2)	292(2)	31(1)	C5B	8887(7)	-1647(2)	2719(10)	42(3)
C2	6677(1)	2758(2)	1403(2)	33(1)	C6	7942(1)	-649(2)	3154(2)	40(1)
C3	8401(1)	461(2)	437(2)	36(1)	C6B	7942(1)	-649(2)	3154(2)	40(1)

Tabelle A15. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **36**.

Si–C1	1.8870(14)	Si–C2	1.8871(14)	Si–C3	1.8874(14)
Si–C6	1.8825(16)	O1–C1	1.4372(17)	O2–C2	1.4449(16)
C3–C4	1.530(2)	C4–C5	1.506(3)	C5–C6	1.538(2)
C1–Si–C2	111.33(6)	C1–Si–C3	113.54(6)	C1–Si–C6	109.47(7)
C2–Si–C3	112.02(6)	C2–Si–C6	113.43(7)	C3–Si–C6	96.25(7)
Si–C1–O1	111.42(9)	Si–C2–O2	109.27(9)	Si–C3–C4	102.67(10)
C3–C4–C5	110.41(15)	C4–C5–C6	109.95(16)	Si–C6–C5	103.58(11)

Verbindung 37

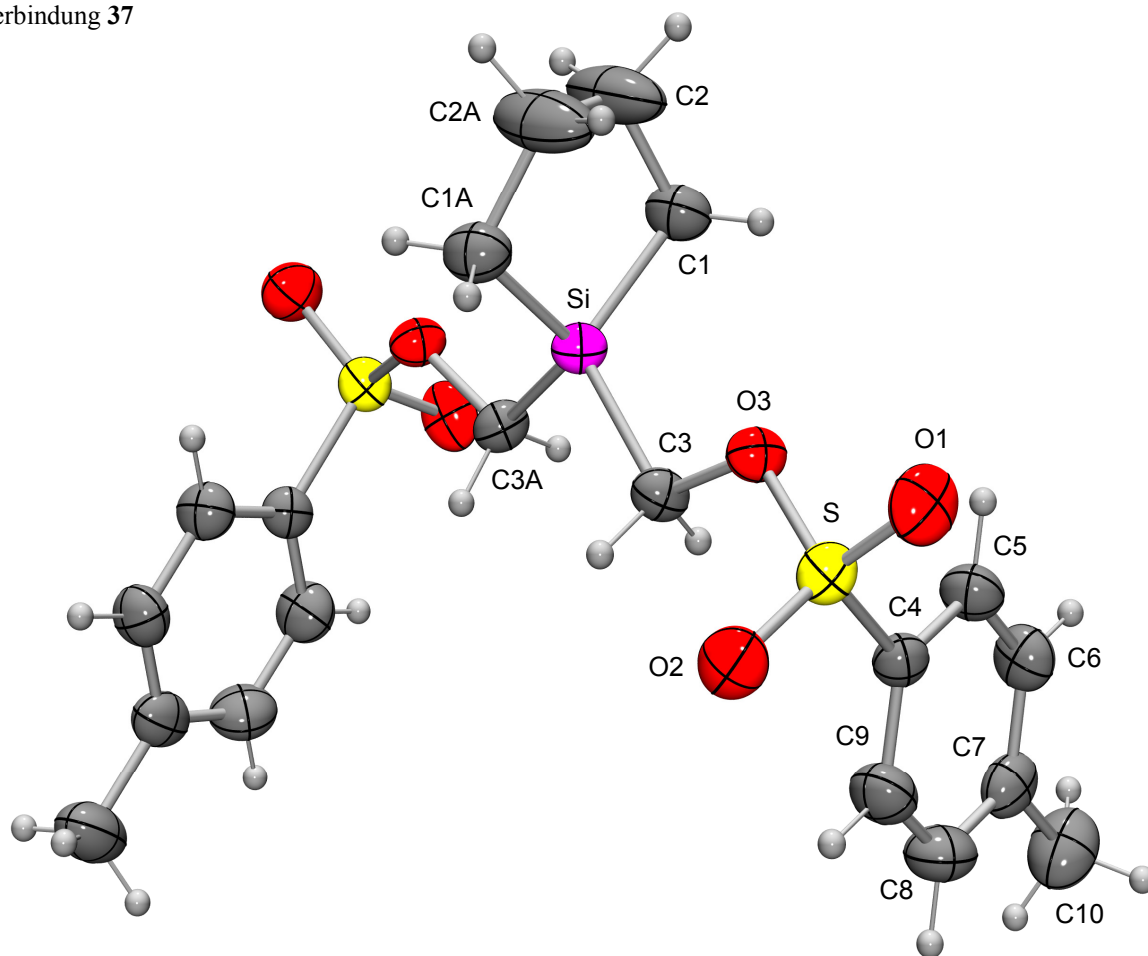


Abb. A7. Struktur von **37** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A16. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **37**. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	0	0	-3936(1)	34(1)	C4	-1442(1)	-3007(5)	-456(4)	35(1)
S	-1148(1)	-4739(1)	-2121(1)	38(1)	C5	-1717(1)	-1043(6)	-936(4)	43(1)
O1	-1526(1)	-5550(4)	-3343(3)	53(1)	C6	-1951(1)	280(7)	370(4)	48(1)
O2	-810(1)	-6377(4)	-1280(3)	52(1)	C7	-1913(1)	-298(6)	2156(4)	47(1)
O3	-821(1)	-2919(4)	-3240(2)	37(1)	C8	-1636(1)	-2288(7)	2600(4)	57(1)
C1	-377(1)	1736(6)	-5607(4)	48(1)	C9	-1397(1)	-3644(6)	1312(5)	52(1)
C2	-116(2)	1152(9)	-7370(5)	94(2)	C10	-2167(1)	1148(8)	3567(5)	70(1)
C3	-400(1)	-1754(5)	-2301(4)	36(1)					

Tabelle A17. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **37**.

Si-C1	1.873(3)	Si-C1A	1.873(3)	Si-C3	1.892(3)
Si-C3A	1.892(3)	S-O1	1.420(2)	S-O2	1.427(2)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

S–O3	1.581(2)	S–C4	1.765(3)	O3–C3	1.461(3)
C1–C2	1.522(5)	C2–C2A	1.446(9)	C4–C5	1.376(4)
C4–C9	1.379(4)	C5–C6	1.377(4)	C6–C7	1.382(4)
C7–C8	1.384(5)	C7–C10	1.494(5)	C8–C9	1.384(5)
C1–Si–C1A	96.1(2)	C1–Si–C3	115.18(13)	C1–Si–C3A	116.16(15)
C1A–Si–C3	116.16(15)	C1A–Si–C3A	115.18(13)	C3–Si–C3A	99.24(18)
O1–S–O2	119.77(15)	O1–S–O3	103.99(12)	O1–S–C4	109.79(13)
O2–S–O3	109.55(12)	O2–S–C4	108.65(14)	O3–S–C4	103.89(12)
S–O3–C3	116.36(16)	Si–C1–C2	103.4(2)	C1–C2–C2A	112.6(3)
Si–C3–O3	109.81(18)	S–C4–C5	119.7(2)	S–C4–C9	119.7(2)
C5–C4–C9	120.7(3)	C4–C5–C6	119.2(3)	C5–C6–C7	121.8(3)
C6–C7–C8	117.7(3)	C6–C7–C10	121.5(3)	C8–C7–C10	120.8(3)
C7–C8–C9	121.6(3)	C4–C9–C8	119.0(3)		

Verbindung **42**

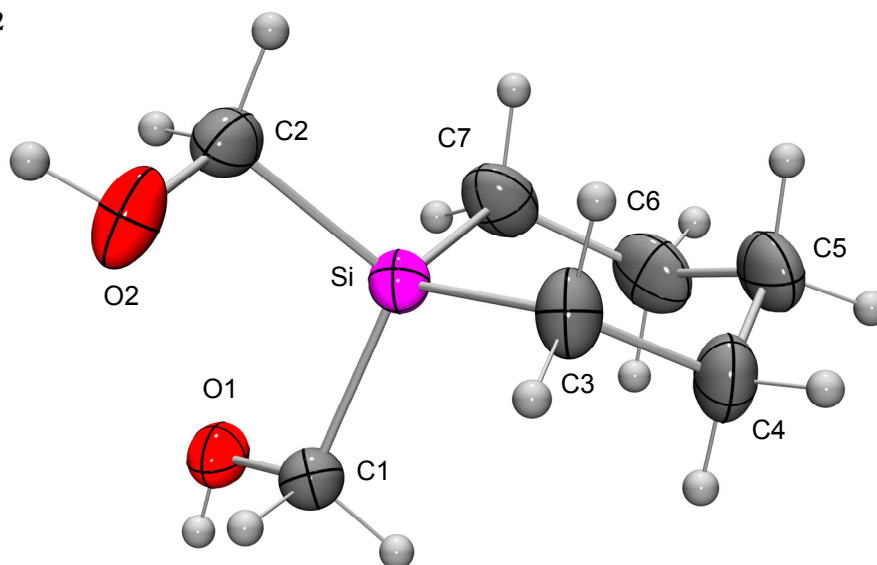


Abb. A8. Struktur von **42** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A18. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **42**. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	3545(1)	2253(1)	5434(1)	30(1)	C3	3949(1)	848(3)	6698(2)	40(1)
O1	3031(1)	1089(2)	3226(1)	38(1)	C4	4408(1)	279(3)	6283(2)	46(1)
O2	2793(1)	2143(2)	6539(1)	46(1)	C5	4638(1)	2308(3)	5791(2)	50(1)
C1	3286(1)	37(2)	4305(2)	33(1)	C6	4379(1)	3220(4)	4578(2)	51(1)
C2	3065(1)	3778(3)	6018(2)	40(1)	C7	3909(1)	4246(3)	4694(2)	47(1)

Tabelle A19. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **42**.

Si–C1	1.8855(16)	Si–C2	1.8847(18)	Si–C3	1.8772(18)
Si–C7	1.8724(19)	O1–C1	1.4435(19)	O2–C2	1.439(2)
C3–C4	1.539(2)	C4–C5	1.526(3)	C5–C6	1.528(3)
C6–C7	1.542(3)				
C1–Si–C2	108.06(8)	C1–Si–C3	108.71(8)	C1–Si–C7	110.87(9)
C2–Si–C3	112.76(8)	C2–Si–C7	111.33(9)	C3–Si–C7	105.11(9)
Si–C1–O1	110.12(10)	Si–C2–O2	108.33(11)	Si–C3–C4	111.43(13)
C3–C4–C5	113.46(16)	C4–C5–C6	113.53(15)	C5–C6–C7	113.67(17)
Si–C7–C6	112.08(13)				

Verbindung **48**·HOTos

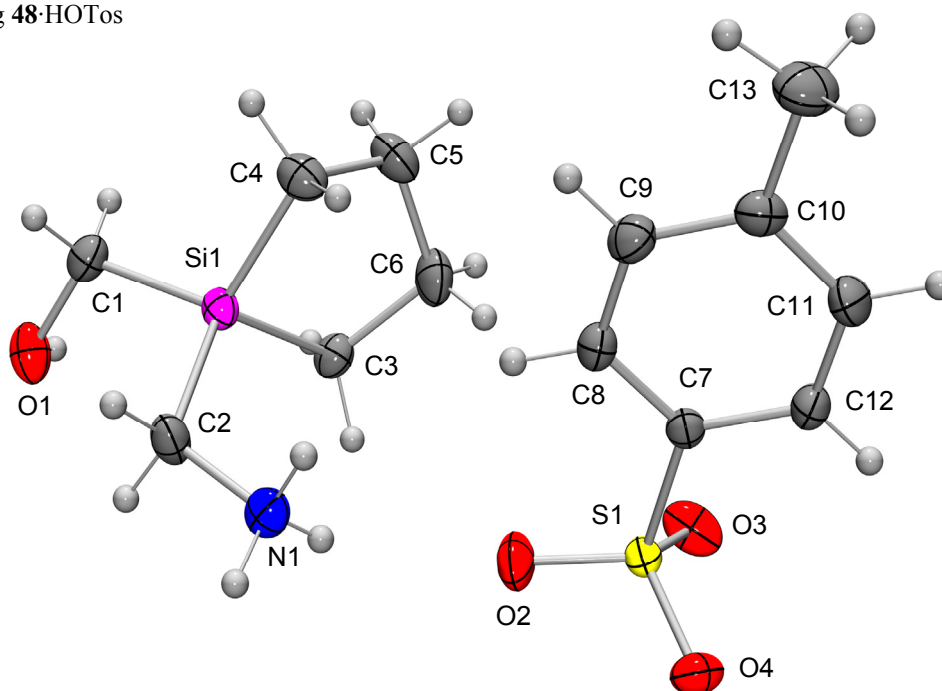


Abb. A9. Struktur von **48**·HOTos im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A20. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **48**·HOTos. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si1	1729(1)	2919(1)	−1534(1)	22(1)	C4	1430(1)	2452(2)	−571(1)	30(1)
S1	4128(1)	8686(1)	824(1)	21(1)	C5	942(1)	4514(2)	−516(1)	34(1)
O1	1140(1)	1878(2)	−3267(1)	35(1)	C6	1425(1)	6388(2)	−733(1)	36(1)
O2	3939(1)	7258(2)	104(1)	40(1)	C7	3895(1)	7272(2)	1629(1)	20(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

O3	3554(1)	10558(2)	630(1)	37(1)	C8	3539(1)	5241(2)	1474(1)	25(1)
O4	5090(1)	9255(2)	1214(1)	31(1)	C9	3381(1)	4137(2)	2119(1)	28(1)
N1	3682(1)	3058(2)	-739(1)	27(1)	C10	3585(1)	5033(2)	2926(1)	27(1)
C1	929(1)	1509(2)	-2519(1)	29(1)	C11	3934(1)	7089(2)	3066(1)	31(1)
C2	2899(1)	2034(2)	-1430(1)	29(1)	C12	4088(1)	8214(2)	2427(1)	27(1)
C3	1606(1)	5882(2)	-1548(1)	26(1)	C13	3439(1)	3807(3)	3633(1)	40(1)

Tabelle A21. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **48**·HOTos.

Si1–C1	1.8887(14)	Si1–C2	1.8965(13)	Si1–C3	1.8748(13)
Si1–C4	1.8826(13)	S1–O2	1.4478(10)	S1–O3	1.4532(10)
S1–O4	1.4679(10)	S1–C7	1.7781(12)	O1–C1	1.4443(17)
N1–C2	1.4930(17)	C3–C6	1.5434(19)	C4–C5	1.5367(19)
C5–C6	1.530(2)	C7–C8	1.3837(17)	C7–C12	1.3944(16)
C8–C9	1.3926(18)	C9–C10	1.3932(19)	C10–C11	1.394(2)
C10–C13	1.5125(18)	C11–C12	1.3890(18)		
C1–Si1–C2	104.87(6)	C1–Si1–C3	115.11(6)	C1–Si1–C4	112.13(7)
C2–Si1–C3	112.86(6)	C2–Si1–C4	116.12(6)	C3–Si1–C4	96.12(6)
O2–S1–O3	113.76(7)	O2–S1–O4	112.08(7)	O2–S1–C7	106.98(6)
O3–S1–O4	111.57(7)	O3–S1–C7	106.24(6)	O4–S1–C7	105.58(6)
Si1–C1–O1	112.84(9)	Si1–C2–N1	116.73(9)	Si1–C3–C6	104.40(9)
Si1–C4–C5	102.88(9)	C4–C5–C6	108.79(12)	C3–C6–C5	109.74(11)
S1–C7–C8	120.68(9)	S1–C7–C12	119.38(9)	C8–C7–C12	119.93(11)
C7–C8–C9	119.91(11)	C8–C9–C10	121.10(12)	C9–C10–C11	118.14(12)
C9–C10–C13	121.04(13)	C11–C10–C13	120.82(13)	C10–C11–C12	121.34(12)
C7–C12–C11	119.57(12)				

Verbindung 55

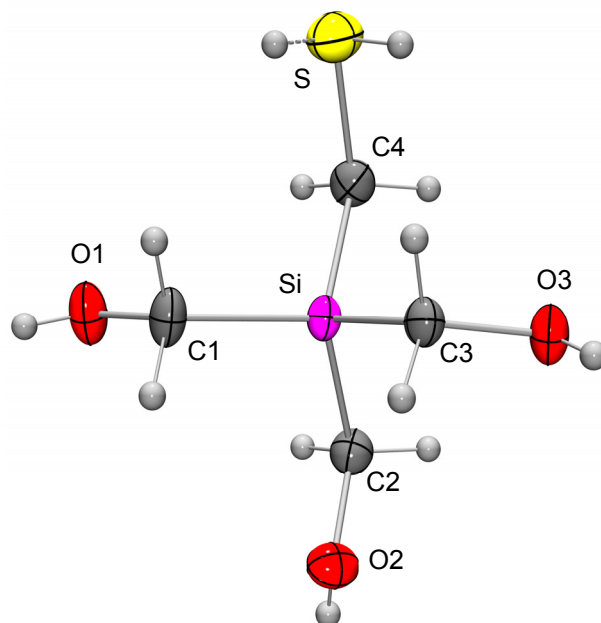


Abb. A10. Struktur von **55** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelte Linie beschreibt den zweiten fehlgeordneten Molekülteil (50%).

Tabelle A22. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **55**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	7748(1)	2125(1)	6240(1)	22(1)	C1	10060(2)	2180(2)	5683(1)	29(1)
S	7284(1)	5301(1)	6084(1)	42(1)	C2	7601(2)	644(1)	7274(1)	28(1)
O1	11584(1)	2394(1)	6567(1)	35(1)	C3	6035(2)	1860(1)	4923(1)	24(1)
O2	7931(2)	-667(1)	6732(1)	31(1)	C4	7275(2)	3780(1)	6998(1)	30(1)
O3	4185(1)	1667(1)	5211(1)	30(1)					

Tabelle A23. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **55**.

Si–C1	1.8830(14)	Si–C2	1.8867(14)	Si–C3	1.8801(14)
Si–C4	1.8778(14)	S–C4	1.8160(15)	S–H1S	1.02(4)
S–H2S	1.04(4)	O1–C1	1.4350(17)	O1–H1	0.800(18)
O2–C2	1.4460(17)	O2–H2	0.783(17)	O3–C3	1.4406(15)
O3–H3	0.786(17)				
C1–Si–C2	112.03(7)	C1–Si–C3	103.95(6)	C1–Si–C4	111.69(7)
C2–Si–C3	110.27(6)	C2–Si–C4	107.47(7)	C3–Si–C4	111.49(6)
C4–S–H1S	108(3)	C4–S–H2S	98(3)	H1S–S–H2S	87(4)
C1–O1–H1	106.1(16)	C2–O2–H2	107.2(16)	C3–O3–H3	109.3(17)
Si–C1–O1	112.96(9)	Si–C2–O2	110.03(9)	Si–C3–O3	111.17(9)
Si–C4–S	112.46(8)				

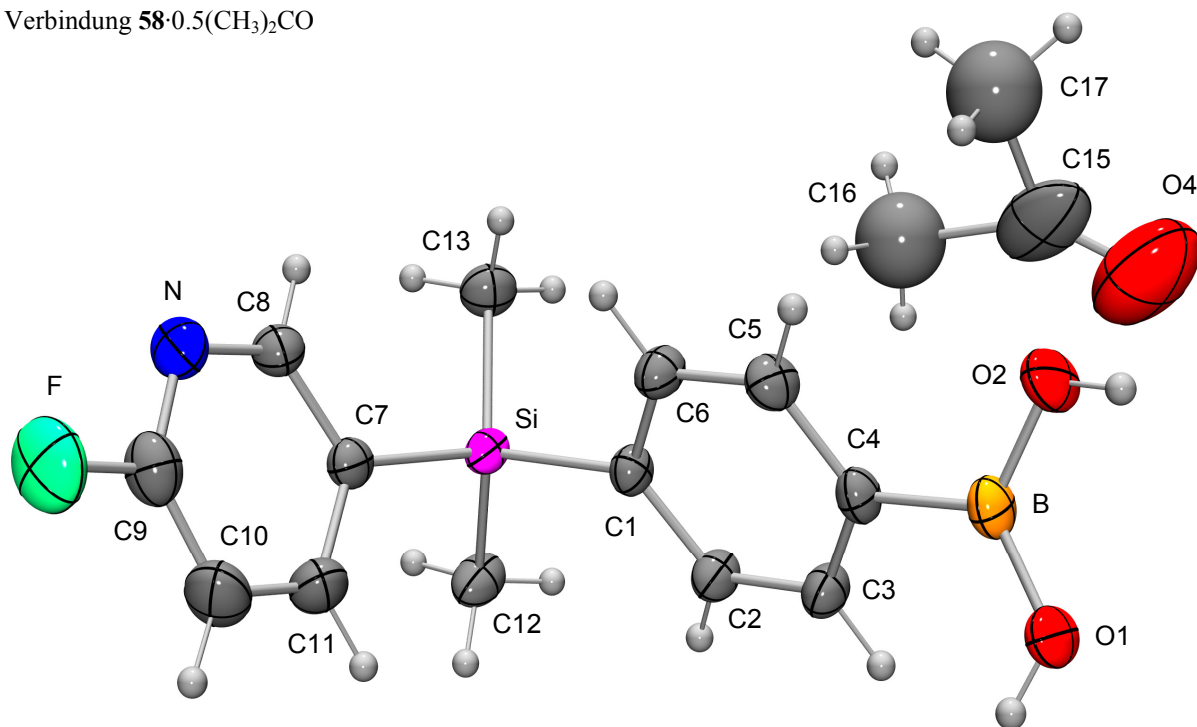
Verbindung **58**·0.5(CH₃)₂CO

Abb. A11. Struktur von **58**·0.5(CH₃)₂CO im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A24. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **58**·0.5(CH₃)₂CO. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	4023(1)	2376(1)	5632(1)	25(1)	C7	2925(2)	3113(1)	5000(1)	28(1)
F	-52(2)	4570(1)	3429(1)	64(1)	C8	1254(2)	3377(1)	5393(1)	31(1)
O1	1945(2)	465(1)	436(1)	39(1)	C9	1003(3)	4096(1)	3947(2)	41(1)
O2	-789(2)	288(1)	1509(1)	44(1)	C10	2672(3)	3897(1)	3474(2)	48(1)
O4	1233(10)	-771(3)	4189(5)	136(2)	C11	3635(3)	3396(1)	4014(2)	41(1)
N	278(2)	3866(1)	4878(1)	38(1)	C12	6821(2)	2426(1)	5941(2)	37(1)
C1	3238(2)	1809(1)	4406(1)	25(1)	C13	2892(3)	2168(1)	7020(1)	36(1)
C2	4580(2)	1492(1)	3784(1)	30(1)	C15	569(9)	-327(3)	4650(5)	87(2)
C3	3899(2)	1097(1)	2841(1)	30(1)	C16	1669(13)	222(4)	5636(9)	105(2)
C4	1839(2)	999(1)	2492(1)	27(1)	C17	-1857(1)	-37(5)	4580(9)	105(2)
C5	496(2)	1305(1)	3129(1)	31(1)	B	986(3)	564(1)	1421(2)	31(1)
C6	1170(2)	1703(1)	4059(1)	30(1)					

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A25. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **58**·0.5(CH₃)₂CO.

Si–C1	1.8804(14)	Si–C7	1.8894(16)	Si–C12	1.8615(17)
Si–C13	1.8711(17)	F–C9	1.351(2)	O1–B	1.364(2)
O2–B	1.352(2)	O4–C15	1.223(8)	N–C8	1.354(2)
N–C9	1.309(3)	C1–C2	1.397(2)	C1–C6	1.405(2)
C2–C3	1.397(2)	C3–C4	1.399(2)	C4–C5	1.397(2)
C4–B	1.580(2)	C5–C6	1.390(2)	C7–C8	1.386(2)
C7–C11	1.404(2)	C9–C10	1.372(3)	C10–C11	1.383(3)
C15–C16	1.736(7)	C15–C17	1.739(7)		
C1–Si–C7	104.57(6)	C1–Si–C12	110.45(7)	C1–Si–C13	109.40(7)
C7–Si–C13	109.97(8)	C7–Si–C12	110.36(8)	C12–Si–C13	111.84(8)
C8–N–C9	116.09(15)	Si–C1–C2	124.20(11)	Si–C1–C6	118.63(11)
C2–C1–C6	117.15(13)	C1–C2–C3	121.50(14)	C2–C3–C4	121.09(14)
C3–C4–C5	117.46(13)	C3–C4–B	123.18(14)	C5–C4–B	119.36(13)
C4–C5–C6	121.51(14)	C1–C6–C5	121.27(14)	Si–C7–C8	122.53(12)
Si–C7–C11	121.57(12)	C8–C7–C11	115.60(15)	N–C8–C7	124.66(15)
F–C9–N	114.45(17)	F–C9–C10	119.44(18)	N–C9–C10	126.10(16)
C9–C10–C11	116.57(17)	C7–C11–C10	120.93(17)	O4–C15–C16	133.2(6)
O4–C15–C17	132.0(6)	C16–C15–C17	94.7(5)	O1–B–O2	119.96(14)
O1–B–C4	123.09(14)	O2–B–C4	116.95(15)		

Verbindung **59**

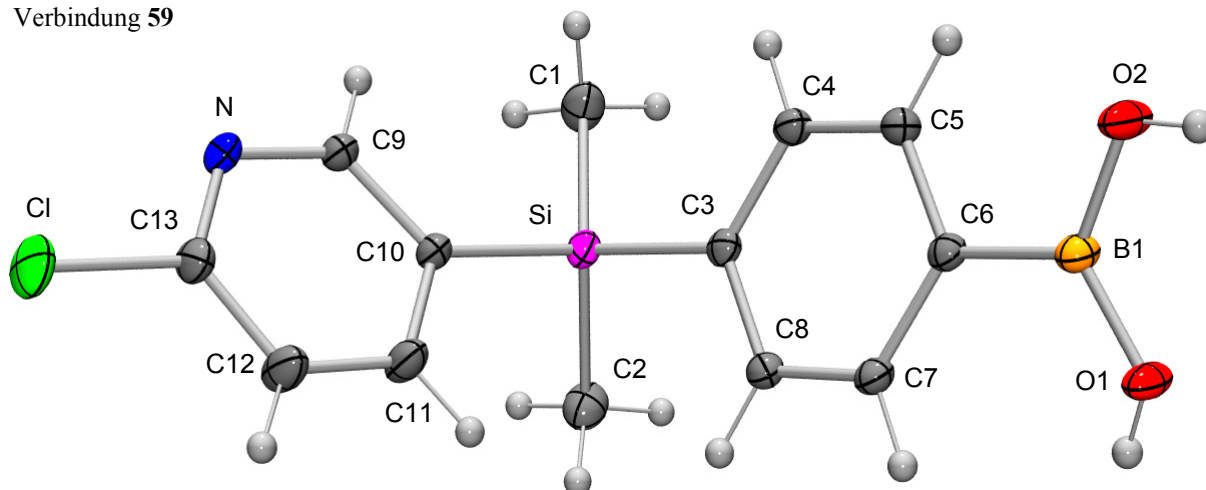


Abb. A12. Struktur von **59** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A26. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **59**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	3823(1)	1104(1)	3975(1)	16(1)	C6	1679(1)	484(1)	4671(1)	16(1)
Cl	3401(1)	3191(1)	-1750(1)	35(1)	C7	1949(1)	14(1)	3733(1)	17(1)
O1	596(1)	-425(1)	4357(1)	22(1)	C8	2585(1)	199(1)	3555(1)	17(1)
O2	657(1)	910(1)	5461(1)	27(1)	C9	3924(1)	2547(1)	2202(1)	18(1)
N	3839(1)	2994(1)	986(1)	20(1)	C10	3661(1)	1734(1)	2283(1)	16(1)
C1	4380(1)	1724(1)	5452(1)	26(1)	C11	3269(1)	1390(1)	1004(1)	24(1)
C2	4213(1)	76(1)	3622(1)	26(1)	C12	3178(1)	1833(1)	-254(1)	27(1)
C3	2987(1)	855(1)	4316(1)	15(1)	C13	3484(1)	2626(1)	-194(1)	21(1)
C4	2718(1)	1328(1)	5260(1)	17(1)	B1	948(1)	303(1)	4833(1)	18(1)
C5	2077(1)	1149(1)	5423(1)	18(1)					

Tabelle A27. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **59**.

Si–C1	1.8614(12)	Si–C2	1.8729(12)	Si–C3	1.8740(10)
Si–C10	1.8821(10)	Cl–C13	1.7320(11)	O1–B1	1.3655(13)
O1–H10	0.808(18)	O2–B1	1.3559(13)	O2–H20	0.796(19)
N–C9	1.3530(14)	N–C13	1.3228(15)	C3–C4	1.4063(14)
C3–C8	1.4036(14)	C4–C5	1.3949(14)	C5–C6	1.4054(14)
C6–C7	1.4021(13)	C6–B1	1.5756(15)	C7–C8	1.3925(13)
C9–C10	1.3952(13)	C10–C11	1.4047(15)	C11–C12	1.3826(16)
C12–C13	1.3888(15)				
C1–Si–C2	112.92(6)	C1–Si–C3	111.78(5)	C1–Si–C10	109.83(5)
C2–Si–C3	108.05(5)	C2–Si–C10	105.91(5)	C3–Si–C10	108.09(4)
B1–O1–H10	116.3(12)	B1–O2–H20	112.4(14)	C9–N–C13	117.14(9)
Si–C3–C4	123.00(7)	Si–C3–C8	119.57(7)	C4–C3–C8	117.34(9)
C3–C4–C5	120.99(9)	C4–C5–C6	121.54(9)	C5–C6–C7	117.32(9)
C5–C6–B1	121.08(9)	C7–C6–B1	121.55(9)	C6–C7–C8	121.22(9)
C3–C8–C7	121.57(9)	N–C9–C10	124.20(10)	Si–C10–C9	123.33(8)
Si–C10–C11	120.63(7)	C9–C10–C11	116.02(9)	C10–C11–C12	120.78(10)
C11–C12–C13	117.40(11)	Cl–C13–N	116.67(8)	Cl–C13–C12	118.94(9)
N–C13–C12	124.39(10)	O1–B1–O2	119.14(9)	O1–B1–C6	123.14(9)
O2–B1–C6	117.72(9)				

Verbindung 72

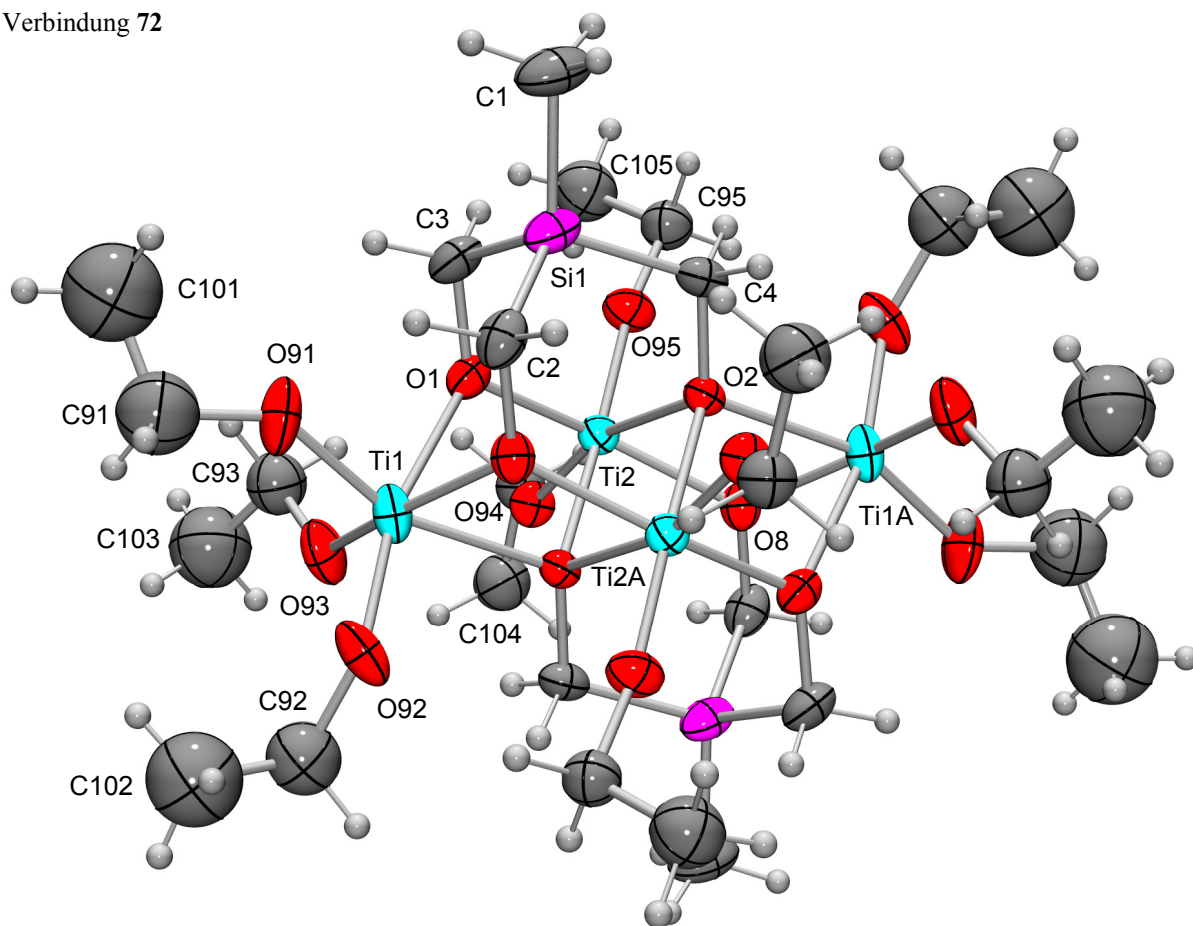


Abb. A13. Struktur von Molekül I im Kristall von 72 mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

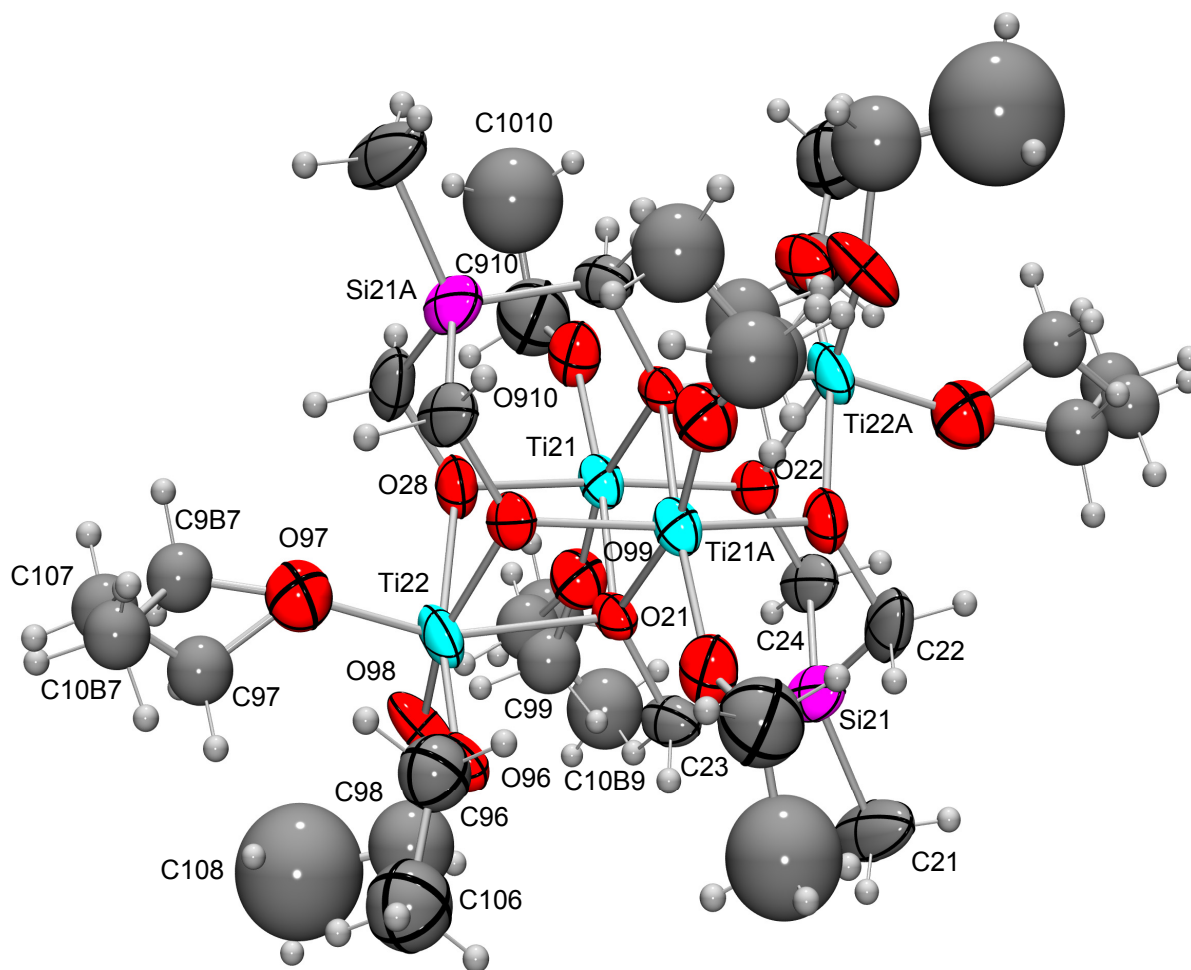


Abb. A14. Fehlgeordnete Struktur von Molekül II im Kristall von **72** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A28. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si1	9881(1)	12208(1)	882(1)	38(1)	C21	6478(4)	6015(8)	2369(4)	97(3)
Si21	6126(1)	5655(2)	1422(1)	58(1)	C22	6300(3)	6656(5)	741(4)	63(2)
Ti1	8616(1)	9889(1)	465(1)	36(1)	C23	5120(3)	5482(5)	1351(3)	50(1)
Ti2	10380(1)	9388(1)	774(1)	26(1)	C24	6495(3)	4378(5)	1120(3)	56(2)
Ti21	5120(1)	3688(1)	211(1)	39(1)	C91	7463(3)	10968(7)	1214(4)	94(2)
Ti22	3623(1)	4954(1)	485(1)	51(1)	C92	7458(3)	8607(5)	-424(4)	76(2)
O1	9613(2)	10181(2)	1142(2)	31(1)	C93	8698(3)	8533(5)	1739(3)	59(2)
O2	10516(1)	10736(2)	70(1)	25(1)	C94	10549(3)	7407(3)	1626(2)	42(1)
O8	11018(2)	8856(2)	101(2)	30(1)	C95	11693(2)	10049(4)	1916(2)	43(1)
O21	4787(2)	5189(3)	632(2)	36(1)	C96	3028(4)	7088(5)	577(3)	74(2)
O22	6123(2)	4173(3)	409(2)	41(1)	C97	2060(3)	4604(9)	340(4)	65(2)
O28	4055(2)	3729(3)	-61(2)	47(1)	C98	3540(6)	4412(9)	2032(4)	122(4)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

O91	8145(2)	10797(3)	981(2)	56(1)	C99	5044(10)	2617(10)	1710(5)	74(3)
O92	7932(2)	9484(3)	-262(2)	47(1)	C9B7	2031(8)	4164(14)	-149(11)	65(2)
O93	8536(2)	8699(3)	987(2)	48(1)	C9B9	4971(8)	2288(12)	1541(7)	74(3)
O94	10210(2)	8087(2)	1097(2)	32(1)	C101	7560(6)	11607(9)	1869(5)	134(4)
O95	11065(2)	9826(3)	1443(2)	36(1)	C102	6707(4)	8916(8)	-429(6)	121(3)
O96	3415(2)	6195(3)	890(2)	58(1)	C103	8374(5)	7555(6)	1945(5)	109(3)
O97	2722(2)	4658(4)	39(3)	70(1)	C104	10363(3)	6300(4)	1463(3)	59(2)
O98	3671(3)	4223(4)	1315(3)	77(1)	C105	11622(4)	9694(5)	2649(3)	67(2)
O99	5143(2)	3054(3)	1047(2)	58(1)	C106	2709(5)	7675(6)	1122(4)	100(3)
O9B7	2722(2)	4658(4)	39(3)	70(1)	C107	1448(4)	4607(9)	-237(6)	64(2)
O9B9	5143(2)	3054(3)	1047(2)	58(1)	C108	2850(8)	3939(17)	2136(8)	273(11)
O910	5228(2)	2605(3)	-374(2)	55(1)	C109	5333(11)	1539(10)	1780(9)	106(7)
C1	10091(4)	13521(4)	1305(3)	58(2)	C10B7	1453(9)	4961(17)	-169(12)	64(2)
C2	9048(3)	12198(4)	203(3)	38(1)	C10B9	5509(10)	2532(16)	2225(9)	111(7)
C3	9735(3)	11152(4)	1539(2)	40(1)	C910	5225(5)	1501(4)	-386(4)	99(3)
C4	10651(2)	11760(3)	413(2)	32(1)	C1010	5175(9)	1108(9)	-1124(6)	184(6)

Tabelle A29. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **72**.

Si1-C1	1.871(5)	Si1-C2	1.876(5)	Si1-C3	1.874(5)
Si1-C4	1.883(5)	Si21-C21	1.873(7)	Si21-C22	1.871(7)
Si21-C23	1.881(6)	Si21-C24	1.885(6)	Ti1-Ti2	3.3335(11)
Ti1-Ti2A	3.3292(11)	Ti1-O1	2.142(3)	Ti1-O2A	2.180(3)
Ti1-O8A	2.090(3)	Ti1-O91	1.819(4)	Ti1-O92	1.815(4)
Ti1-O93	1.825(3)	Ti1A-Ti2	3.3291(11)	Ti1A-O2	2.180(3)
Ti1A-O8	2.090(3)	Ti2-O1	1.960(3)	Ti2-O2	2.208(3)
Ti2-O2A	2.150(3)	Ti2-O8	1.982(3)	Ti2-O94	1.808(3)
Ti2-O95	1.759(3)	Ti2A-O2	2.150(3)	Ti21-Ti22	3.3354(13)
Ti21-Ti22A	3.3322(13)	Ti21-O21	2.193(3)	Ti21-O21A	2.163(3)
Ti21-O22	1.961(3)	Ti21-O28	1.989(3)	Ti21-O99	1.767(4)
Ti21-O910	1.796(4)	Ti21A-Ti22	3.3321(13)	Ti22-O21	2.179(3)
Ti22-O22A	2.128(4)	Ti22-O28	2.094(4)	Ti22-O96	1.821(4)
Ti22-O97	1.816(5)	Ti22-O98	1.815(5)	Ti22A-O22	2.128(4)
O1-C3	1.447(5)	O2-C4	1.462(5)	O8-C2A	1.457(6)
O8A-C2	1.457(6)	O21-C23	1.461(6)	O22-C24	1.447(6)
O28-C22A	1.446(7)	O28A-C22	1.446(7)	O91-C91	1.424(5)
O92-C92	1.432(5)	O93-C93	1.425(4)	O94-C94	1.404(4)
O95-C95	1.403(4)	O96-C96	1.430(5)	O97-C97	1.436(5)
O98-C98	1.428(5)	O99-C99	1.406(5)	O910-C910	1.406(5)
C91-C101	1.469(6)	C92-C102	1.459(6)	C93-C103	1.461(6)
C94-C104	1.474(6)	C95-C105	1.479(6)	C96-C106	1.465(6)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C97–C107	1.466(6)	C98–C108	1.464(6)	C99–C109	1.475(6)
C910–C1010	1.470(6)	C9B7–C10B7	1.479(17)	C9B9–C10B9	1.553(16)
C1–Si1–C2	113.8(3)	C1–Si1–C3	113.6(2)	C1–Si1–C4	110.0(3)
C2–Si1–C3	105.2(2)	C2–Si1–C4	107.1(2)	C3–Si1–C4	106.6(2)
C21–Si21–C22	114.6(4)	C21–Si21–C23	108.2(3)	C21–Si21–C24	113.8(3)
C22–Si21–C23	107.5(3)	C22–Si21–C24	105.9(3)	C23–Si21–C24	106.5(3)
Ti2–Ti1–Ti2A	62.18(3)	Ti2–Ti1–O1	33.85(8)	Ti2–Ti1–O2A	39.34(7)
Ti2–Ti1–O8A	81.29(8)	Ti2–Ti1–O91	124.77(14)	Ti2–Ti1–O92	130.92(13)
Ti2–Ti1–O93	84.28(11)	Ti2A–Ti1–O1	80.80(8)	Ti2A–Ti1–O2A	40.97(7)
Ti2A–Ti1–O8A	34.10(8)	Ti2A–Ti1–O91	124.36(13)	Ti2A–Ti1–O92	87.46(12)
Ti2A–Ti1–O93	134.93(13)	O1–Ti1–O2A	72.25(11)	O1–Ti1–O8A	81.44(12)
O1–Ti1–O91	90.97(16)	O1–Ti1–O92	164.55(15)	O1–Ti1–O93	87.27(14)
O2A–Ti1–O8A	73.97(11)	O2A–Ti1–O91	158.29(16)	O2A–Ti1–O92	92.30(14)
O2A–Ti1–O93	94.00(14)	O8A–Ti1–O91	90.30(15)	O8A–Ti1–O92	94.47(14)
O8A–Ti1–O93	165.52(14)	O91–Ti1–O92	104.00(18)	O91–Ti1–O93	98.97(18)
O92–Ti1–O93	94.04(16)	Ti1–Ti2–Ti1A	117.82(3)	Ti1–Ti2–O1	37.50(9)
Ti1–Ti2–O2	86.58(7)	Ti1–Ti2–O2A	39.98(8)	Ti1–Ti2–O8	128.64(9)
Ti1–Ti2–O94	91.05(10)	Ti1–Ti2–O95	132.07(12)	Ti1A–Ti2–O1	128.27(9)
Ti1A–Ti2–O2	40.33(7)	Ti1A–Ti2–O2A	87.61(8)	Ti1A–Ti2–O8	36.24(9)
Ti1A–Ti2–O94	129.28(10)	Ti1A–Ti2–O95	89.35(11)	O1–Ti2–O2	87.93(12)
O1–Ti2–O2A	76.47(12)	O1–Ti2–O8	160.10(13)	O1–Ti2–O94	100.47(13)
O1–Ti2–O95	94.57(15)	O2–Ti2–O2A	75.76(11)	O2–Ti2–O8	75.43(11)
O2–Ti2–O94	162.85(12)	O2–Ti2–O95	92.93(13)	O2A–Ti2–O8	88.71(12)
O2A–Ti2–O94	91.56(12)	O2A–Ti2–O95	165.64(14)	O8–Ti2–O94	93.04(13)
O8–Ti2–O95	97.09(14)	O94–Ti2–O95	101.19(14)	Ti22–Ti21–Ti22A	117.71(3)
Ti22–Ti21–O21	40.11(8)	Ti22–Ti21–O21A	87.12(9)	Ti22–Ti21–O22	128.35(11)
Ti22–Ti21–O28	36.26(11)	Ti22–Ti21–O99	89.91(14)	Ti22–Ti21–O910	129.45(13)
Ti22A–Ti21–O21	86.73(9)	Ti22A–Ti21–O21A	40.04(8)	Ti22A–Ti21–O22	37.12(10)
Ti22A–Ti21–O28	128.50(12)	Ti22A–Ti21–O99	131.14(14)	Ti22A–Ti21–O910	90.59(13)
O21–Ti21–O21A	75.31(13)	O21–Ti21–O22	88.24(13)	O21–Ti21–O28	75.25(14)
O21–Ti21–O99	92.69(16)	O21–Ti21–O910	162.56(16)	O21A–Ti21–O22	76.08(13)
O21A–Ti21–O28	88.50(14)	O21A–Ti21–O99	164.48(17)	O21A–Ti21–O910	91.64(16)
O22–Ti21–O28	159.90(16)	O22–Ti21–O99	94.02(17)	O22–Ti21–O910	99.96(16)
O28–Ti21–O99	98.07(18)	O28–Ti21–O910	93.19(17)	O99–Ti21–O910	102.0(2)
Ti21–Ti22–Ti21A	102.0(2)	Ti21–Ti22–O21	40.42(9)	Ti21–Ti22–O22A	81.00(9)
Ti21–Ti22–O28	34.19(9)	Ti21–Ti22–O96	135.90(13)	Ti21–Ti22–O97	125.00(16)
Ti21–Ti22–O98	86.81(14)	Ti21A–Ti22–O21	39.69(9)	Ti21A–Ti22–O22A	33.80(9)
Ti21A–Ti22–O28	81.41(10)	Ti21A–Ti22–O96	85.40(13)	Ti21A–Ti22–O97	125.89(16)
Ti21A–Ti22–O98	130.80(16)	O21–Ti22–O22A	72.49(12)	O21–Ti22–O28	73.54(13)
O21–Ti22–O96	95.54(16)	O21–Ti22–O97	159.24(18)	O21–Ti22–O98	91.83(18)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

O22A–Ti22–O28	81.64(14)	O22A–Ti22–O96	88.00(16)	O22A–Ti22–O97	92.12(18)
O22A–Ti22–O98	164.31(18)	O28–Ti22–O96	166.76(17)	O28–Ti22–O97	90.83(18)
O28–Ti22–O98	93.81(19)	O96–Ti22–O97	97.8(2)	O96–Ti22–O98	94.0(2)
O97–Ti22–O98	103.0(2)	Ti1–O1–Ti2	108.64(13)	Ti1–O1–C3	121.3(3)
Ti2–O1–C3	123.5(3)	Ti1A–O2–Ti2	98.70(11)	Ti1A–O2–Ti2A	100.68(11)
Ti1A–O2–C4	115.8(2)	Ti2–O2–Ti2A	104.24(11)	Ti2–O2–C4	117.0(2)
Ti2A–O2–C4	117.6(2)	Ti1A–O8–Ti2	109.66(14)	Ti1A–O8–C2A	121.3(3)
Ti2–O8–C2A	122.7(3)	Ti21–O21–Ti21A	104.69(13)	Ti21–O21–Ti22	99.47(14)
Ti21–O21–C23	117.0(3)	Ti21A–O21–Ti22	100.27(13)	Ti21A–O21–C23	116.5(3)
Ti22–O21–C23	116.3(3)	Ti21–O22–Ti22A	109.08(15)	Ti21–O22–C24	123.9(3)
Ti22A–O22–C24	120.6(4)	Ti21–O28–Ti22	109.54(17)	Ti22–O28–C22A	122.7(3)
Ti22–O28–C22A	121.8(3)	Ti1–O91–C91	141.8(4)	Ti1–O92–C92	137.1(4)
Ti1–O93–C93	129.7(3)	Ti2–O94–C94	136.2(3)	Ti2–O95–C95	169.4(3)
Ti22–O96–C96	129.9(4)	Ti22–O97–C97	128.6(4)	Ti22–O98–C98	137.5(6)
Ti21–O99–C99	170.4(7)	Ti21–O910–C910	141.0(5)	Si1–C2–O8A	107.0(3)
Si1–C3–O1	107.3(3)	Si1–C4–O2	112.4(3)	Si21–C22–O28A	106.0(4)
Si21–C23–O21	112.9(3)	Si21–C24–O22	106.6(3)	O91–C91–C101	109.4(5)
O92–C92–C102	111.0(5)	O93–C93–C103	110.6(5)	O94–C94–C104	111.7(4)
O95–C95–C105	110.9(4)	O96–C96–C106	110.4(5)	O97–C97–C107	109.5(5)
O98–C98–C108	109.3(6)	O99–C99–C109	110.8(7)	O910–C910–C1010	110.8(6)

Verbindung 81

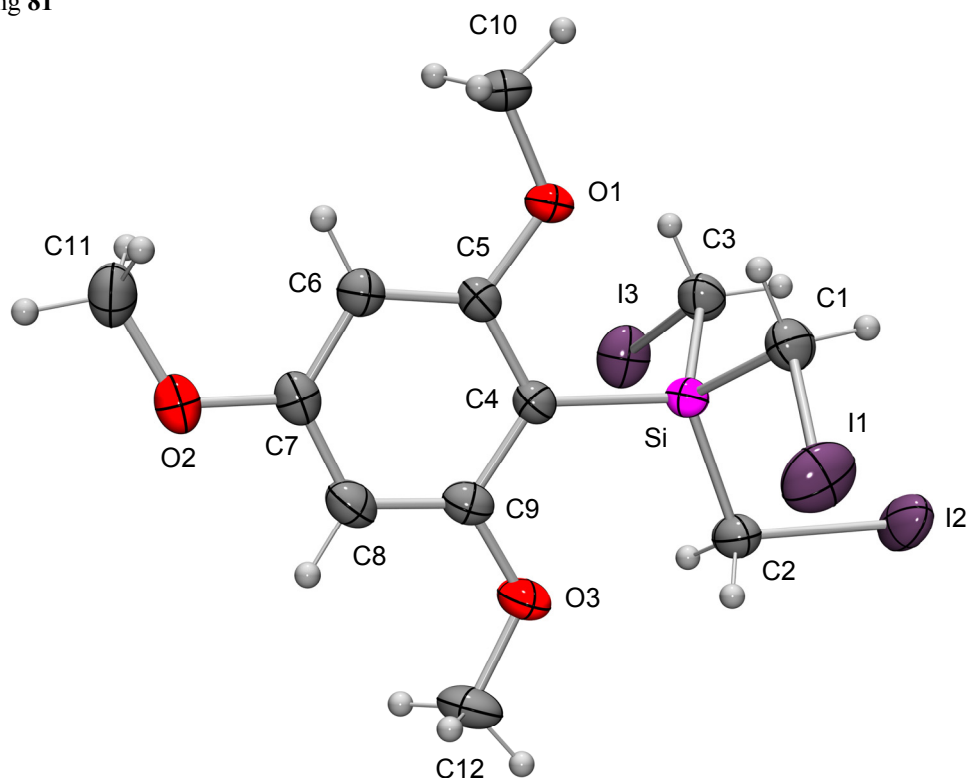


Abb. A15. Struktur von **81** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A30. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **81**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	8211(1)	752(1)	2911(1)	28(1)	C4	6707(4)	905(3)	2138(2)	29(1)
I1	10211(1)	1236(1)	1569(1)	58(1)	C5	6109(4)	-174(3)	1778(2)	31(1)
I2	10554(1)	2035(1)	4235(1)	53(1)	C6	4980(4)	-158(4)	1204(2)	33(1)
I3	6740(1)	543(1)	4546(1)	52(1)	C7	4459(4)	1011(4)	963(2)	34(1)
O1	6718(3)	-1259(2)	2048(2)	40(1)	C8	5030(4)	2107(4)	1278(3)	37(1)
O2	3356(3)	1145(3)	406(2)	44(1)	C9	6136(4)	2041(3)	1865(2)	32(1)
O3	6741(3)	3071(3)	2232(2)	46(1)	C10	6222(5)	-2410(4)	1685(3)	45(1)
C1	9511(4)	8(4)	2429(3)	38(1)	C11	2659(4)	51(5)	115(3)	45(1)
C2	8794(4)	2285(4)	3369(3)	36(1)	C12	6323(5)	4276(4)	1959(3)	47(1)
C3	7963(4)	-309(4)	3782(3)	37(1)					

Tabelle A31. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **81**.

Si-C1	1.871(4)	Si-C2	1.872(4)	Si-C3	1.885(4)
Si-C4	1.874(4)	I1-C1	2.152(4)	I2-C2	2.166(4)
I3-C3	2.147(4)	O1-C5	1.369(4)	O1-C10	1.434(5)
O2-C7	1.367(5)	O2-C11	1.427(6)	O3-C9	1.368(5)
O3-C12	1.416(5)	C4-C5	1.404(5)	C4-C9	1.401(5)
C5-C6	1.395(5)	C6-C7	1.402(5)	C7-C8	1.383(6)
C8-C9	1.392(6)				
C1-Si-C2	109.4(2)	C1-Si-C3	105.54(19)	C1-Si-C4	110.14(19)
C2-Si-C3	107.52(19)	C2-Si-C4	112.57(17)	C3-Si-C4	111.42(18)
C5-O1-C10	118.5(3)	C7-O2-C11	118.3(3)	C9-O3-C12	120.0(3)
Si-C1-I1	111.8(2)	Si-C2-I2	110.31(19)	Si-C3-I3	111.12(19)
Si-C4-C5	119.2(3)	Si-C4-C9	124.5(3)	C5-C4-C9	116.2(3)
O1-C5-C4	114.2(3)	O1-C5-C6	122.3(3)	C4-C5-C6	123.5(3)
C5-C6-C7	117.1(4)	O2-C7-C6	122.4(4)	O2-C7-C8	115.7(3)
C6-C7-C8	121.9(4)	C7-C8-C9	118.8(3)	O3-C9-C4	114.6(3)
O3-C9-C8	123.0(3)	C4-C9-C8	122.4(4)		

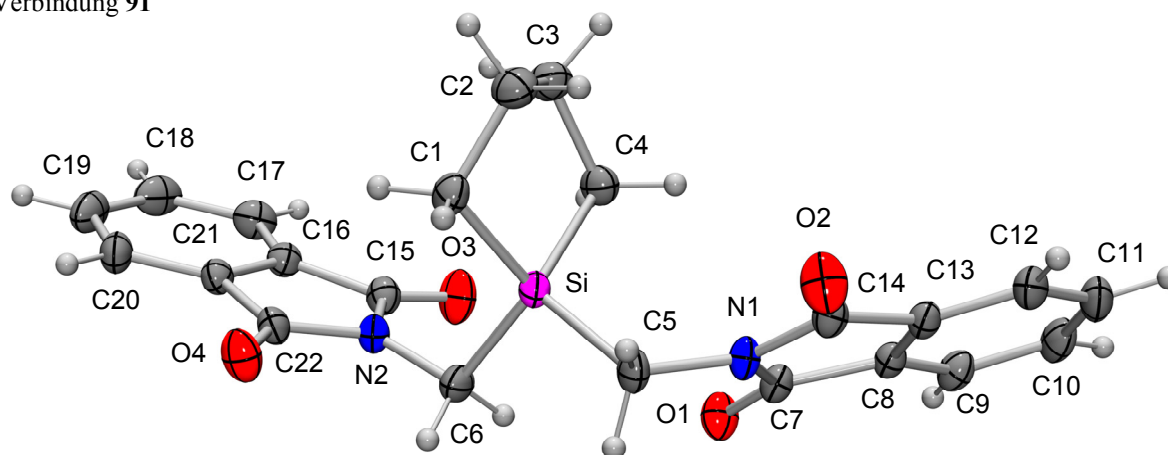
Verbindung **91**

Abb. A16. Struktur von **91** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A32. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **91**. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	2280(1)	5136(1)	1810(1)	22(1)	C9	1830(2)	6085(1)	5320(1)	27(1)
O1	478(1)	5184(1)	3569(1)	31(1)	C10	2604(2)	6635(1)	5945(1)	32(1)
O2	2978(2)	7576(1)	2871(1)	38(1)	C11	3375(2)	7356(1)	5726(1)	32(1)
O3	1976(2)	2854(1)	2423(1)	41(1)	C12	3395(2)	7566(1)	4875(1)	28(1)
O4	494(1)	3975(1)	-231(1)	36(1)	C13	2631(2)	7017(1)	4261(1)	22(1)
N1	1590(1)	6334(1)	3014(1)	23(1)	C14	2470(2)	7054(1)	3315(1)	24(1)
N2	1122(1)	3595(1)	1186(1)	24(1)	C15	1812(2)	2915(1)	1657(1)	26(1)
C1	3677(2)	5312(1)	941(1)	29(1)	C16	2242(2)	2312(1)	1019(1)	25(1)
C2	5605(2)	5454(1)	1446(1)	34(1)	C17	2933(2)	1533(1)	1132(1)	33(1)
C3	5922(2)	4820(1)	2164(1)	33(1)	C18	3136(2)	1099(1)	398(1)	38(1)
C4	4262(2)	4816(1)	2637(1)	28(1)	C19	2655(2)	1433(1)	-409(1)	38(1)
C5	1133(2)	6106(1)	2116(1)	26(1)	C20	1968(2)	2221(1)	-519(1)	32(1)
C6	463(2)	4332(1)	1552(1)	27(1)	C21	1775(2)	2647(1)	210(1)	24(1)
C7	1204(2)	5843(1)	3674(1)	23(1)	C22	1053(2)	3479(1)	312(1)	24(1)
C8	1876(2)	6289(1)	4481(1)	22(1)					

Tabelle A33. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **91**.

Si–C1	1.8776(13)	Si–C4	1.8898(13)	Si–C5	1.9121(12)
Si–C6	1.8936(12)	O1–C7	1.2144(14)	O2–C14	1.2105(14)
O3–C15	1.2079(14)	O4–C22	1.2136(14)	N1–C5	1.4608(13)
N1–C7	1.3896(14)	N1–C14	1.4031(14)	N2–C6	1.4650(14)
N2–C15	1.3990(15)	N2–C22	1.3940(14)	C1–C2	1.5485(18)
C2–C3	1.5380(18)	C3–C4	1.5456(18)	C7–C8	1.4925(14)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C8–C9	1.3804(15)	C8–C13	1.3939(15)	C9–C10	1.3998(17)
C10–C11	1.3878(19)	C11–C12	1.3973(17)	C12–C13	1.3848(15)
C13–C14	1.4877(15)	C15–C16	1.4903(16)	C16–C17	1.3846(16)
C16–C21	1.3901(15)	C17–C18	1.396(2)	C18–C19	1.388(2)
C19–C20	1.3964(19)	C20–C21	1.3815(15)	C21–C22	1.4907(16)
C1–Si–C4	95.16(6)	C1–Si–C5	112.32(6)	C1–Si–C6	114.19(5)
C4–Si–C5	112.88(5)	C4–Si–C6	114.16(6)	C5–Si–C6	107.89(5)
C5–N1–C7	122.79(9)	C5–N1–C14	125.04(9)	C7–N1–C14	112.16(9)
C6–N2–C15	124.90(9)	C6–N2–C22	123.12(10)	C15–N2–C22	111.92(9)
Si–C1–C2	102.75(8)	C1–C2–C3	107.55(11)	C2–C3–C4	108.77(10)
Si–C4–C3	105.03(8)	Si–C5–N1	114.72(8)	Si–C6–N2	113.17(8)
O1–C7–N1	124.01(10)	O1–C7–C8	129.82(10)	N1–C7–C8	106.16(9)
C7–C8–C9	130.64(10)	C7–C8–C13	107.67(9)	C9–C8–C13	121.68(10)
C8–C9–C10	117.04(11)	C9–C10–C11	121.27(11)	C10–C11–C12	121.50(11)
C11–C12–C13	116.91(11)	C8–C13–C12	121.59(10)	C8–C13–C14	108.44(9)
C12–C13–C14	129.96(11)	O2–C14–N1	125.13(10)	O2–C14–C13	129.31(10)
N1–C14–C13	105.55(9)	O3–C15–N2	125.04(11)	O3–C15–C16	129.12(11)
N2–C15–C16	105.84(9)	C15–C16–C17	130.27(11)	C15–C16–C21	108.19(10)
C17–C16–C21	121.52(11)	C16–C17–C18	117.03(12)	C17–C18–C19	121.30(12)
C18–C19–C20	121.40(12)	C19–C20–C21	116.97(12)	C16–C21–C20	121.77(11)
C16–C21–C20	107.94(9)	C20–C21–C22	130.27(11)	O4–C22–N2	124.62(11)
O4–C22–C21	129.27(10)	N2–C22–C21	106.11(9)		

Verbindung **100**·HCl

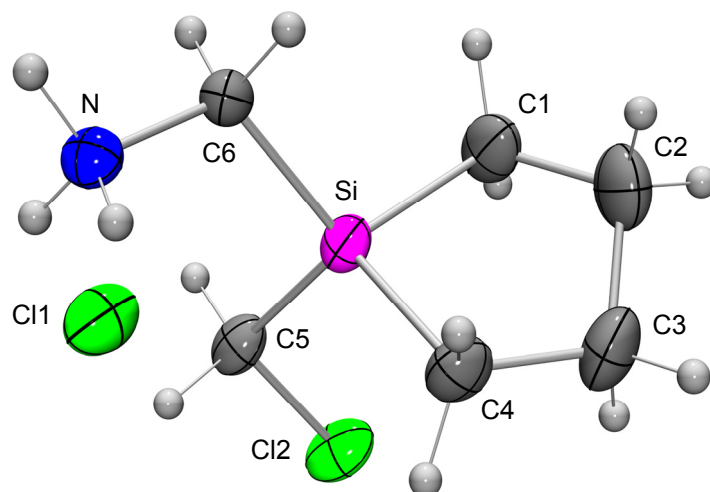


Abb. A17. Struktur von **100**·HCl im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A34. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **100**·HCl. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	7557(1)	3721(1)	3271(1)	27(1)	C2	9345(1)	2441(3)	3972(2)	50(1)
Cl1	5253(1)	-2196(1)	3654(1)	29(1)	C3	9023(1)	1220(3)	2866(2)	49(1)
Cl2	7905(1)	6025(1)	1055(1)	44(1)	C4	7920(1)	1100(2)	2725(2)	36(1)
N	5710(1)	2713(2)	4014(1)	29(1)	C5	7050(1)	5589(2)	2101(2)	32(1)
C1	8766(1)	4485(3)	3990(2)	43(1)	C6	6685(1)	3511(2)	4411(1)	28(1)

Tabelle A35. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **100**·HCl.

Si–C1	1.8800(16)	Si–C4	1.8747(16)	Si–C5	1.8843(18)
Si–C6	1.8941(16)	Cl2–C5	1.8105(15)	N–C6	1.4918(18)
C1–C2	1.538(3)	C2–C3	1.523(3)	C3–C4	1.548(2)
C1–Si–C4	96.50(8)	C1–Si–C5	114.29(8)	C1–Si–C6	109.59(8)
C4–Si–C5	114.78(8)	C4–Si–C6	112.87(7)	C5–Si–C6	108.44(7)
Si–C1–C2	103.43(11)	C1–C2–C3	109.34(15)	C2–C3–C4	108.83(15)
Si–C4–C3	103.07(11)	Si–C5–Cl2	110.16(8)	Si–C6–N	116.97(10)

Verbindung 120

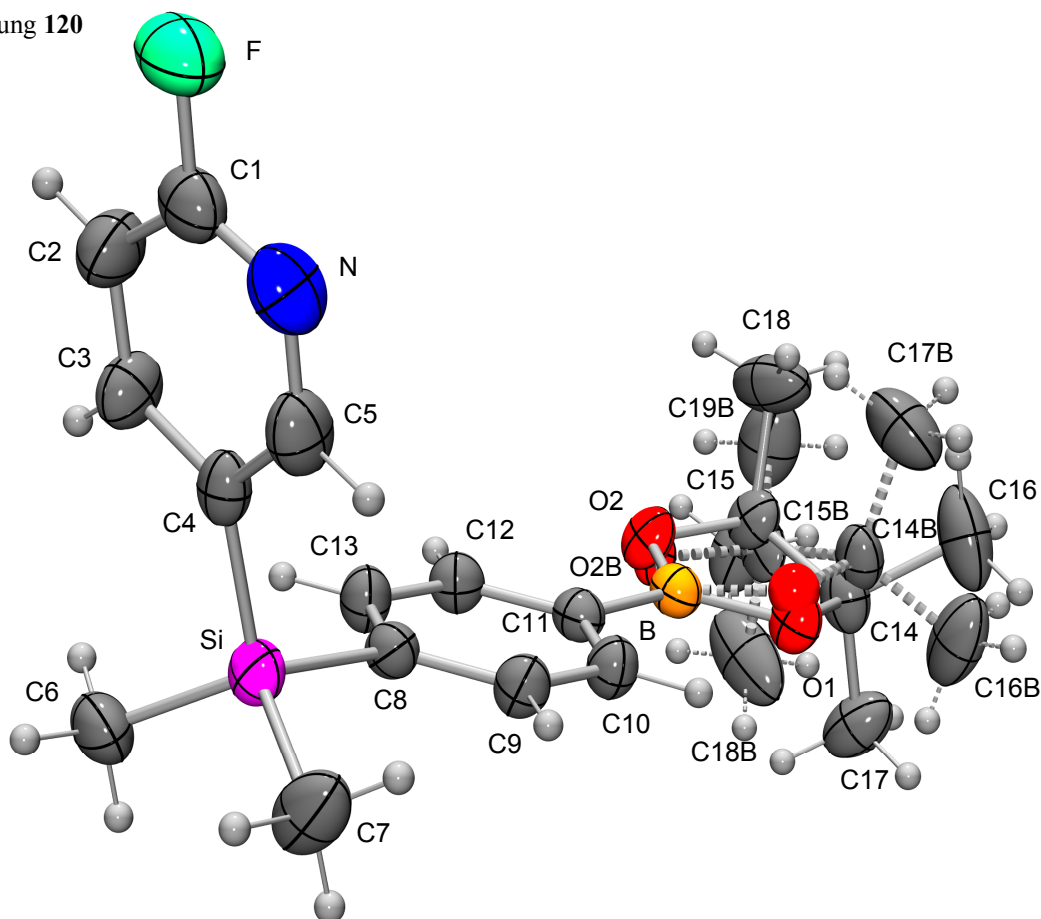


Abb. A18. Struktur von **120** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien beschreiben den fehlgeordneten Molekülteil mit der geringeren Besetzung (31.6(4)%; B-Teil).

Tabelle A36. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **120**. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	4543(1)	7879(1)	240(1)	41(1)	C11	2033(1)	10340(1)	1673(1)	34(1)
F	2867(1)	3417(1)	1172(1)	73(1)	C12	1795(1)	9889(1)	738(1)	39(1)
O1	1429(3)	11531(3)	3132(3)	39(1)	C13	2537(1)	9177(1)	310(1)	41(1)
O1B	1264(6)	11317(6)	3172(6)	36(2)	C14	489(4)	12278(3)	3307(3)	43(1)
O2	175(8)	11318(5)	1791(5)	41(1)	C14B	358(8)	11941(8)	3521(7)	43(2)
O2B	194(17)	11553(1)	1778(9)	29(2)	C15	-429(6)	11921(5)	2522(5)	40(1)
N	3932(1)	4878(1)	1576(1)	58(1)	C15B	-332(13)	12207(1)	2532(11)	43(3)
C1	3252(2)	4424(1)	920(1)	48(1)	C16	162(4)	12170(4)	4385(2)	77(1)
C2	2902(2)	4856(2)	26(1)	55(1)	C16B	676(6)	12894(8)	4150(7)	76(3)
C3	3305(2)	5884(1)	-191(1)	48(1)	C17	973(2)	13399(2)	3133(3)	59(1)
C4	4025(1)	6447(1)	472(1)	38(1)	C17B	-158(7)	11029(7)	4137(6)	78(2)
C5	4308(1)	5877(2)	1339(1)	52(1)	C18	-1258(3)	11089(3)	2881(3)	75(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C6	4548(2)	8099(2)	-1125(1)	56(1)	C18B	-67(9)	13274(6)	2081(7)	93(3)
C7	5966(1)	8065(2)	841(2)	63(1)	C19	-1092(3)	12889(3)	2055(2)	60(1)
C8	3547(1)	8877(1)	799(1)	36(1)	C19B	-1526(5)	12008(8)	2568(6)	80(3)
C9	3786(1)	9338(1)	1735(1)	38(1)	B	1187(1)	11088(1)	2201(1)	35(1)
C10	3047(1)	10055(1)	2157(1)	38(1)					

Tabelle A37. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **120**.

Si-C4	1.8877(17)	Si-C6	1.8609(19)	Si-C7	1.8718(18)
Si-C8	1.8897(14)	F-C1	1.363(2)	O1-C14	1.479(5)
O1-B	1.386(4)	O1B-C14B	1.425(10)	O1B-B	1.339(9)
O2-C15	1.452(7)	O2-B	1.341(9)	O2B-C15B	1.459(12)
O2B-B	1.417(17)	N-C1	1.300(2)	N-C5	1.346(3)
C1-C2	1.365(2)	C2-C3	1.382(2)	C3-C4	1.397(2)
C4-C5	1.390(2)	C8-C9	1.400(2)	C8-C13	1.403(2)
C9-C10	1.388(2)	C10-C11	1.399(2)	C11-C12	1.395(2)
C11-B	1.562(2)	C12-C13	1.389(2)	C14-C15	1.556(6)
C14-C16	1.529(5)	C14-C17	1.511(5)	C14B-C15B	1.573(13)
C14B-C16B	1.481(13)	C14B-C17B	1.537(11)	C15-C18	1.517(8)
C15-C19	1.545(6)	C15B-C18B	1.480(16)	C15B-C19B	1.458(18)
C4-Si-C6	108.32(8)	C4-Si-C7	109.99(9)	C4-Si-C8	108.21(6)
C6-Si-C7	111.57(10)	C6-Si-C8	109.38(8)	C7-Si-C8	109.31(7)
C14-O1-B	104.8(3)	C14B-O1B-B	114.5(7)	C15-O2-B	107.2(5)
C15B-O2B-B	108.8(10)	C1-N-C5	115.59(15)	F-C1-N	115.11(16)
F-C1-C2	118.36(16)	N-C1-C2	126.52(17)	C1-C2-C3	116.24(16)
C2-C3-C4	121.63(15)	Si-C4-C3	123.33(12)	Si-C4-C5	122.32(12)
C3-C4-C5	114.32(15)	N-C5-C4	125.68(16)	Si-C8-C9	120.80(10)
Si-C8-C19	122.05(11)	C9-C8-C13	117.14(13)	C8-C9-C10	120.98(13)
C9-C10-C11	121.70(13)	C10-C11-C12	117.50(13)	C10-C11-B	120.24(13)
C12-C11-B	122.18(13)	C11-C12-C13	120.92(13)	C8-C13-C12	121.75(13)
O1-C14-C15	103.9(4)	O1-C14-C16	109.3(3)	O1-C14-C17	103.5(3)
C15-C14-C16	114.7(5)	C15-C14-C17	114.5(4)	C16-C14-C17	110.1(4)
O1B-C14B-C15B	102.2(8)	O1B-C14B-C16B	115.4(8)	O1B-C14B-C17B	97.1(7)
C15B-C14B-C16B	115.8(9)	C15B-C14B-C17B	113.5(9)	C16B-C14B-C17B	111.2(8)
O2-C15-C14	104.1(5)	O2-C15-C18	103.4(5)	O2-C15-C19	112.0(6)
C14-C15-C18	115.2(5)	C14-C15-C19	113.5(4)	C18-C15-C19	108.0(4)
O2B-C15B-C14B	104.5(10)	O2B-C15B-C18B	95.1(11)	O2B-C15B-C19B	112.9(12)
C14B-C15B-C18B	114.6(10)	C14B-C15B-C19B	114.8(12)	C18B-C15B-C19B	113.0(10)
O1-B-O1B	14.0(4)	O1-B-O2	116.2(3)	O1-B-O2B	110.3(5)
O1-B-C11	121.77(17)	O1B-B-O2	112.4(5)	O1B-B-O2B	109.3(6)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

O1B–B–C11	123.4(4)	O2–B–O2B	11.6(9)	O2–B–C11	122.0(3)
O2B–B–C11	127.2(5)				

Verbindung **122**

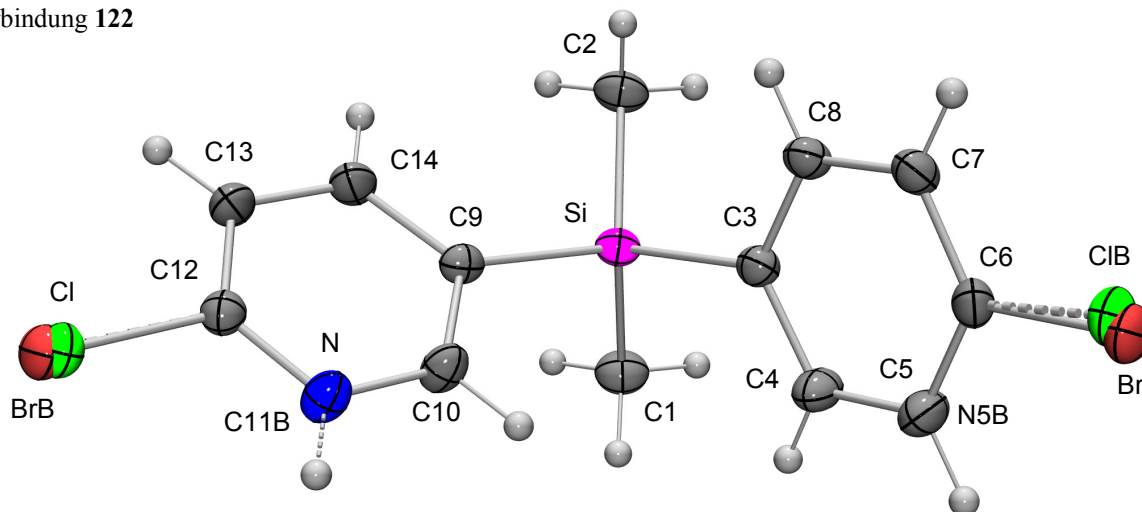


Abb. A19. Struktur von **122** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die gestrichelten Linien beschreiben den fehlgeordneten Molekülteil mit der geringeren Besetzung (5.3(1)%; B-Teil).

Tabelle A38. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **122**. 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}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Si	13276(1)	2860(1)	3007(1)	20(1)	C5	8117(2)	3910(1)	661(1)	30(1)
Br	4391(1)	2455(1)	−997(1)	32(1)	C6	7074(2)	2586(1)	89(1)	24(1)
BrB	8900(30)	2048(16)	7420(9)	30(1)	C7	7893(2)	1351(1)	322(1)	24(1)
Cl	8862(3)	2046(2)	7283(1)	30(1)	C8	9776(2)	1445(1)	1171(1)	23(1)
ClB	4570(30)	2310(20)	−912(15)	32(1)	C9	12031(2)	2503(1)	4276(1)	20(1)
N	9331(2)	3056(1)	5399(1)	26(1)	C10	10290(2)	3185(1)	4499(1)	25(1)
N5B	8117(2)	3910(1)	661(1)	30(1)	C11B	9331(2)	3056(1)	5399(1)	26(1)
C1	14957(2)	4694(1)	3301(1)	28(1)	C12	10118(2)	2203(1)	6113(1)	22(1)
C2	15014(2)	1482(1)	2748(1)	27(1)	C13	11832(2)	1453(1)	6003(1)	28(1)
C3	10873(2)	2757(1)	1785(1)	21(1)	C14	12785(2)	1617(1)	5069(1)	28(1)
C4	10015(2)	3982(1)	1501(1)	29(1)					

Tabelle A39. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **122**.

Si–C1	1.8890(13)	Si–C2	1.8707(11)	Si–C3	1.8948(13)
Si–C9	1.8969(12)	Br–C6	1.9168(13)	BrB–C12	1.902(11)
Cl–C12	1.7627(17)	ClB–C6	1.771(14)	N–C10	1.3549(15)
N–C12	1.3260(14)	C3–C4	1.4070(15)	C3–C8	1.4181(15)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C4–C5	1.4057(17)	C5–C6	1.4008(16)	C6–C7	1.3906(15)
C7–C8	1.4021(16)	C9–C10	1.4057(14)	C9–C14	1.4065(15)
C12–C13	1.3956(15)	C13–C14	1.3934(17)		
C1–Si–C2	111.41(5)	C1–Si–C3	110.65(6)	C1–Si–C9	108.37(6)
C2–Si–C3	111.08(6)	C2–Si–C9	109.06(5)	C3–Si–C9	106.08(5)
C10–N–C12	116.14(9)	Si–C3–C4	120.77(8)	Si–C3–C8	121.74(8)
C4–C3–C8	117.35(10)	C3–C4–C5	121.52(10)	C4–C5–C6	118.96(10)
Br–C6–ClB	4.7(6)	Br–C6–C5	119.52(8)	Br–C6–C7	118.90(9)
ClB–C6–C5	124.1(6)	ClB–C6–C7	114.3(6)	C5–C6–C7	121.53(10)
C6–C7–C8	118.57(10)	C3–C8–C7	122.04(10)	Si–C9–C10	120.06(8)
Si–C9–C14	124.42(8)	C10–C9–C14	115.47(10)	N–C10–C9	125.29(10)
BrB–C12–Cl	2.7(6)	BrB–C12–N	117.6(5)	BrB–C12–C13	117.3(5)
Cl–C12–N	115.77(10)	Cl–C12–C13	119.13(10)	N–C12–C13	125.10(10)
C12–C13–C14	117.15(10)	C9–C14–C13	120.84(10)		

Verbindung 125

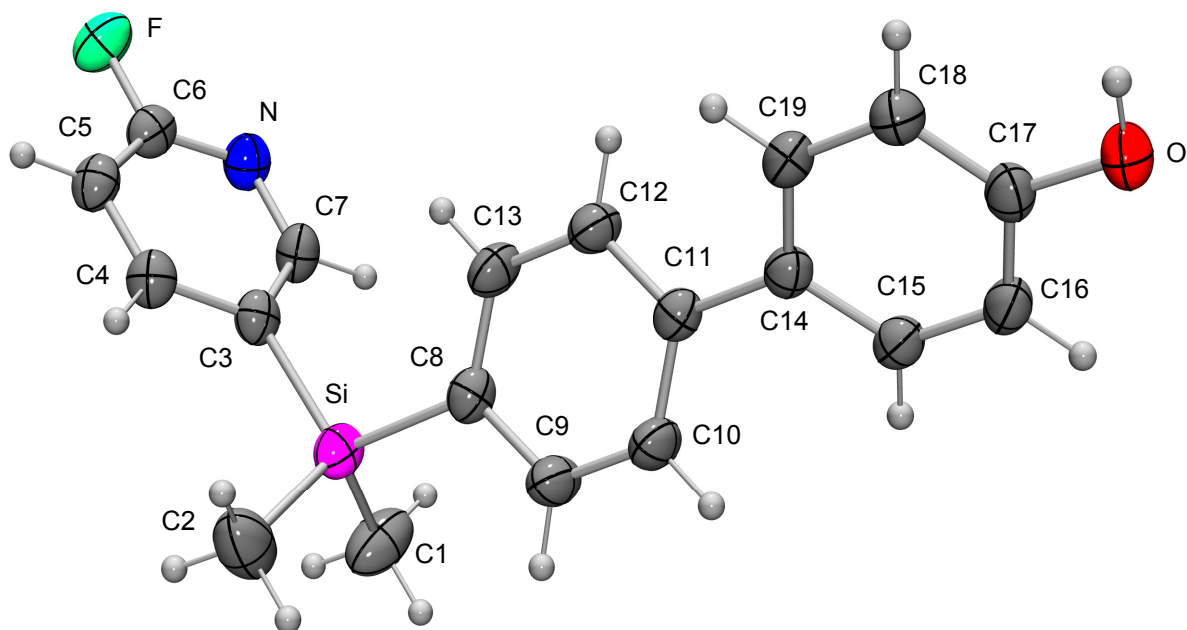


Abb. A20. Struktur von **125** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A40. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **125**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

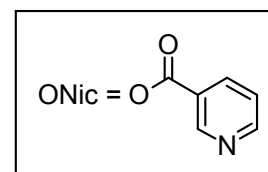
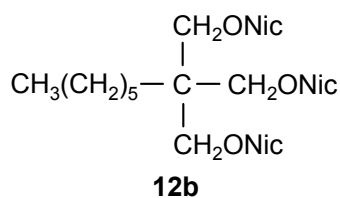
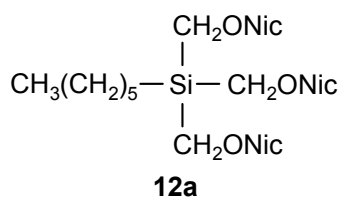
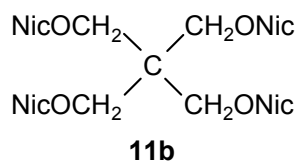
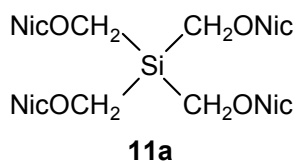
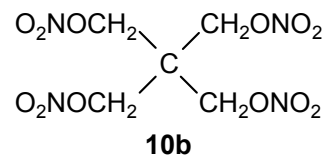
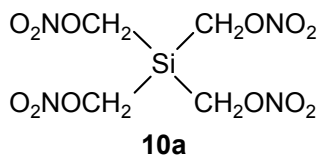
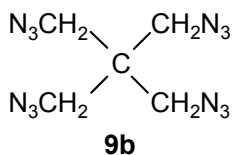
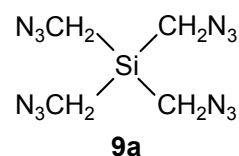
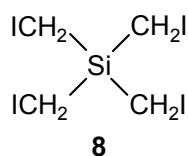
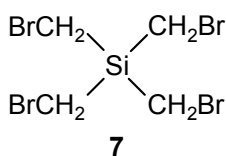
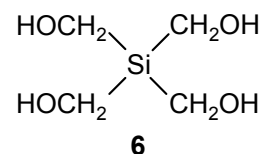
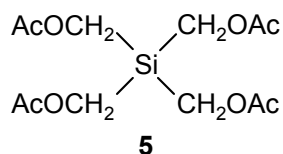
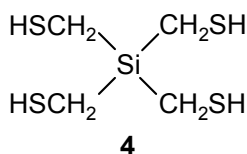
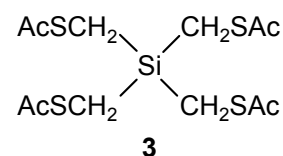
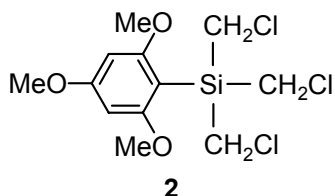
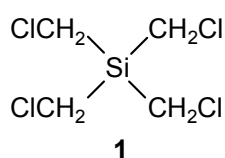
	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Si	1046(1)	5549(1)	3528(1)	37(1)	C9	1704(1)	4902(2)	2488(1)	42(1)
F	-491(1)	1974(1)	5270(1)	52(1)	C10	1834(1)	4071(2)	2031(1)	40(1)
O	1942(1)	-454(1)	61(1)	45(1)	C11	1555(1)	2639(1)	2006(1)	32(1)
N	666(1)	2614(1)	4764(1)	40(1)	C12	1154(1)	2057(2)	2462(1)	38(1)
C1	2083(1)	6354(2)	3790(1)	62(1)	C13	1019(1)	2900(2)	2918(1)	39(1)
C2	273(1)	7008(2)	3311(1)	60(1)	C14	1659(1)	1789(1)	1506(1)	31(1)
C3	514(1)	4441(1)	4072(1)	34(1)	C15	2379(1)	2011(1)	1163(1)	34(1)
C4	-380(1)	4558(2)	4206(1)	37(1)	C16	2463(1)	1258(1)	686(1)	36(1)
C5	-739(1)	3735(2)	4614(1)	38(1)	C17	1828(1)	259(1)	536(1)	35(1)
C6	-172(1)	2801(2)	4869(1)	37(1)	C18	1108(1)	13(2)	869(1)	37(1)
C7	998(1)	3448(2)	4369(1)	39(1)	C19	1032(1)	772(1)	1349(1)	35(1)
C8	1279(1)	4341(2)	2942(1)	35(1)					

Tabelle A41. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **125**.

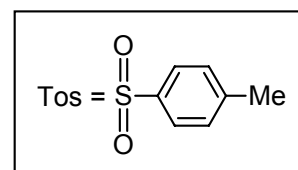
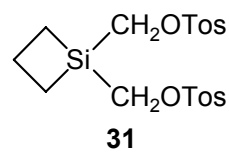
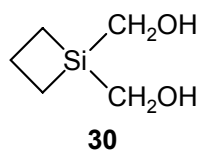
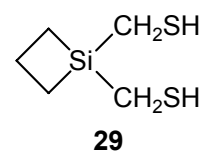
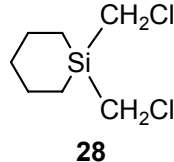
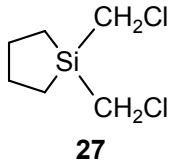
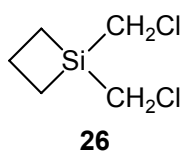
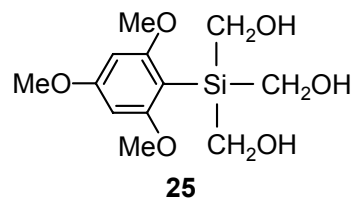
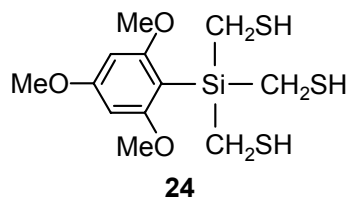
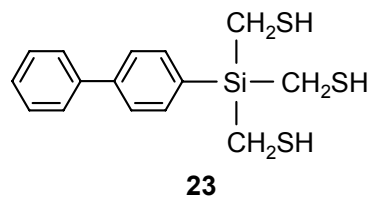
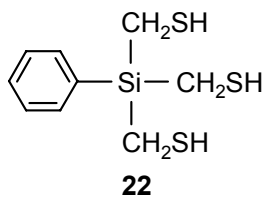
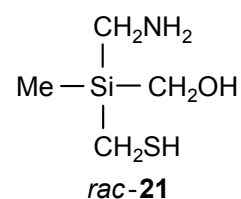
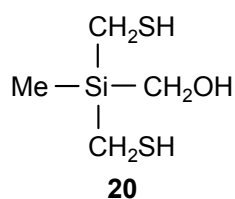
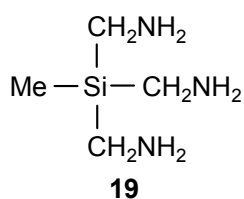
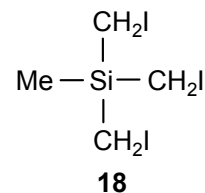
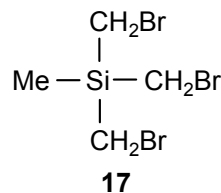
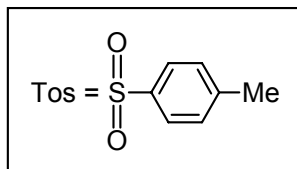
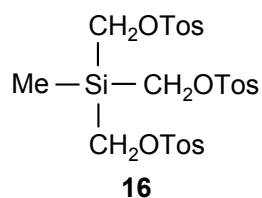
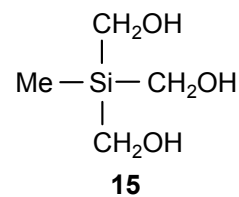
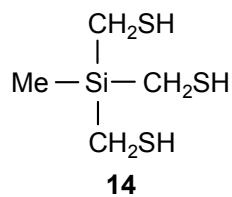
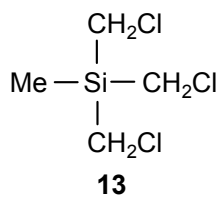
Si–C1	1.8649(17)	Si–C2	1.8722(18)	Si–C3	1.8849(13)
Si–C8	1.8776(13)	F–C6	1.3523(15)	O–C17	1.3670(15)
N–C6	1.3136(18)	N–C7	1.3510(17)	C3–C4	1.4062(18)
C3–C7	1.3930(18)	C4–C5	1.3851(19)	C5–C6	1.3778(19)
C8–C9	1.4051(18)	C8–C13	1.3937(19)	C9–C10	1.3905(19)
C10–C11	1.3950(19)	C11–C12	1.3984(16)	C11–C14	1.4857(16)
C12–C13	1.3970(18)	C14–C15	1.4064(16)	C14–C19	1.3983(18)
C15–C16	1.3871(17)	C16–C17	1.3906(19)	C17–C18	1.3956(18)
C18–C19	1.3935(18)				
C1–Si–C2	110.17(10)	C1–Si–C3	109.14(7)	C1–Si–C8	110.61(7)
C2–Si–C3	109.40(7)	C2–Si–C8	108.89(7)	C3–Si–C8	108.60(6)
C6–N–C7	115.72(12)	Si–C3–C4	123.09(10)	Si–C3–C7	121.12(10)
C4–C3–C7	115.79(12)	C3–C4–C5	121.04(12)	C4–C5–C6	115.99(12)
F–C6–N	115.00(12)	F–C6–C5	118.23(12)	N–C6–C5	126.77(12)
N–C7–C3	124.68(12)	Si–C8–C9	119.73(10)	Si–C8–C13	123.39(9)
C9–C8–C13	116.82(12)	C8–C9–C10	121.55(13)	C9–C10–C11	121.26(11)
C10–C11–C12	117.64(11)	C10–C11–C14	120.57(10)	C12–C11–C14	121.76(11)
C11–C12–C13	120.85(12)	C8–C13–C12	121.85(11)	C11–C14–C15	121.23(11)
C11–C14–C19	121.39(11)	C15–C14–C19	117.34(11)	C14–C15–C16	121.49(12)
C15–C16–C17	120.17(11)	O–C17–C16	117.87(11)	O–C17–C18	122.58(13)
C16–C17–C18	119.55(12)	C17–C18–C19	119.80(12)	C14–C19–C18	121.64(11)

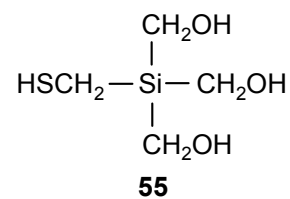
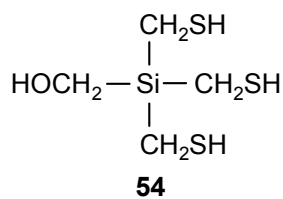
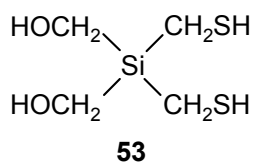
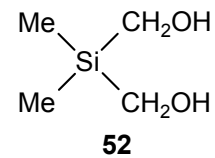
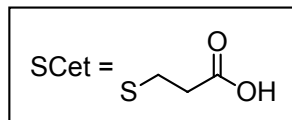
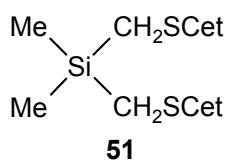
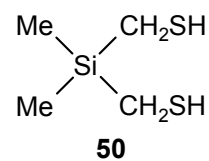
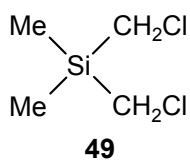
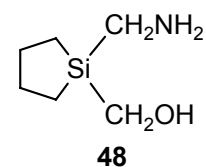
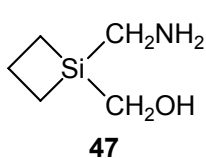
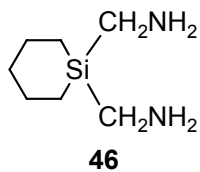
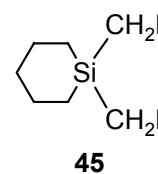
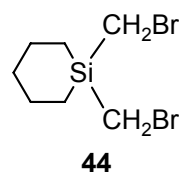
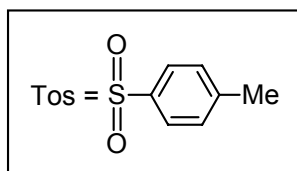
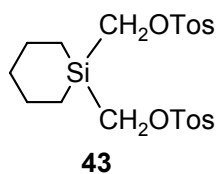
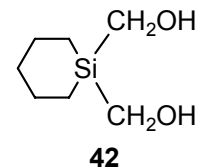
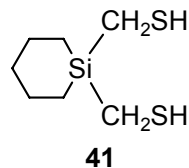
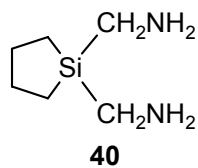
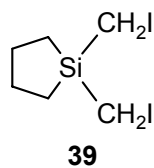
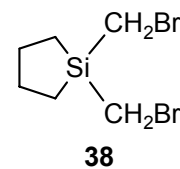
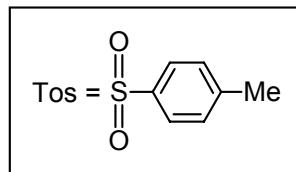
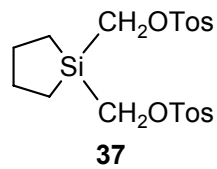
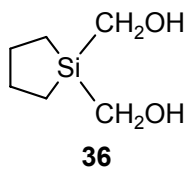
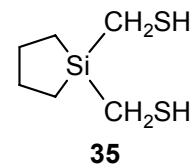
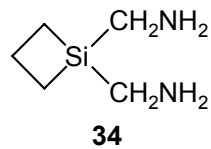
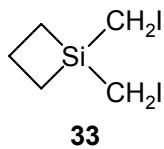
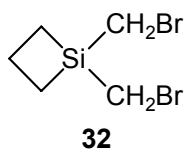
Anhang B: Formelregister

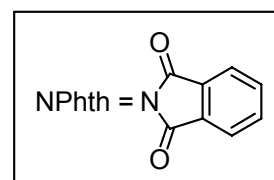
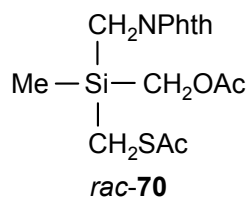
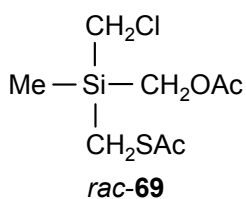
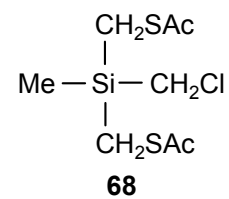
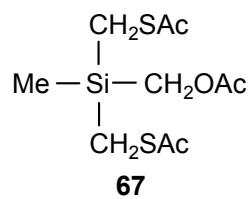
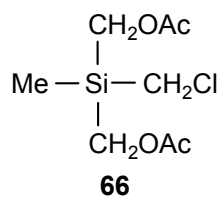
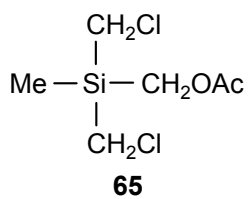
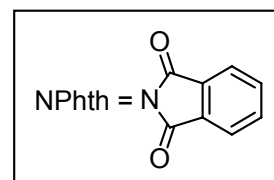
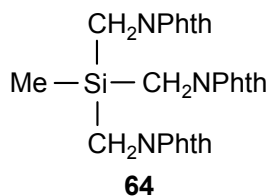
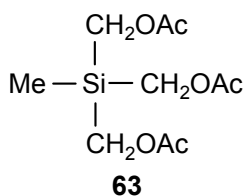
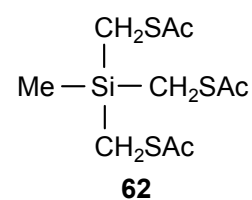
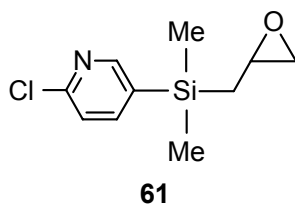
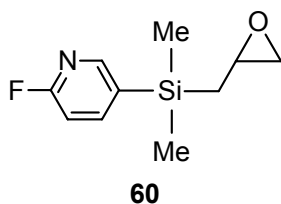
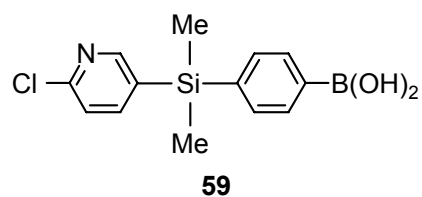
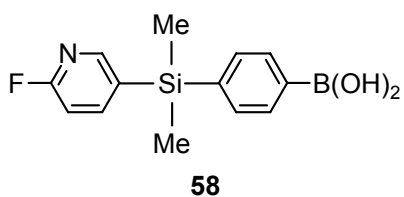
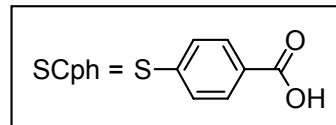
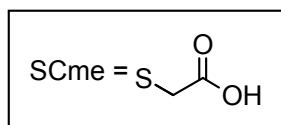
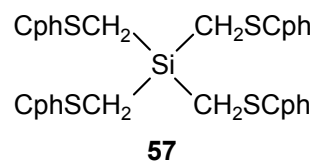
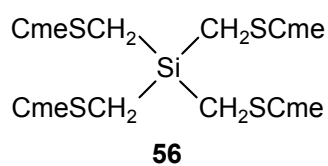
Hydrochloride, Hydrobromide, Hydrotosylate und Solvate werden in diesem Abschnitt nicht behandelt. Die abgebildeten Strukturen beziehen sich ausschließlich auf die Formeln der jeweiligen analogen freien Amine oder Solvat-freien Verbindungen.

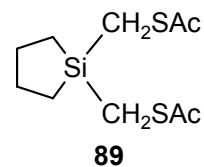
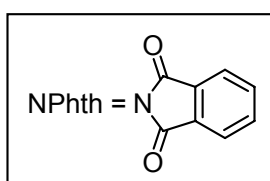
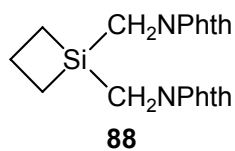
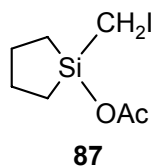
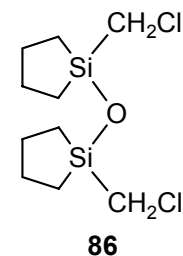
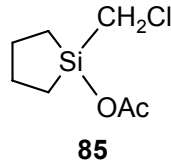
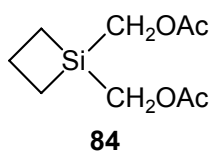
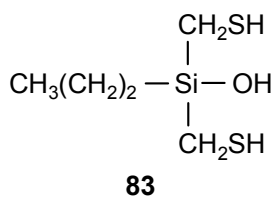
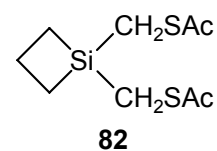
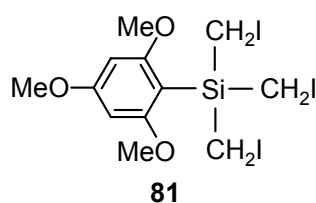
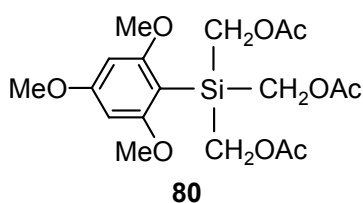
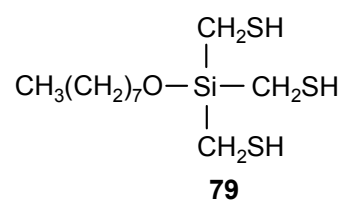
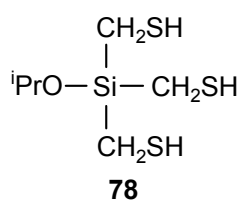
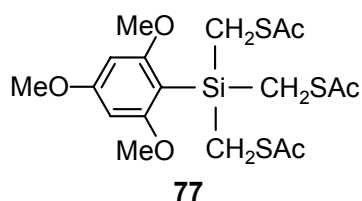
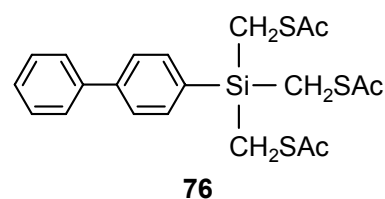
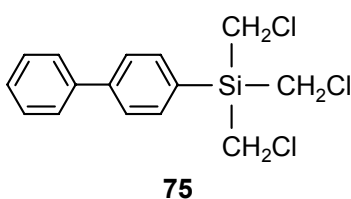
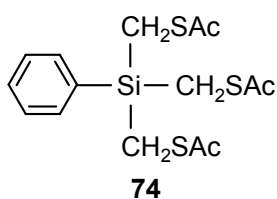
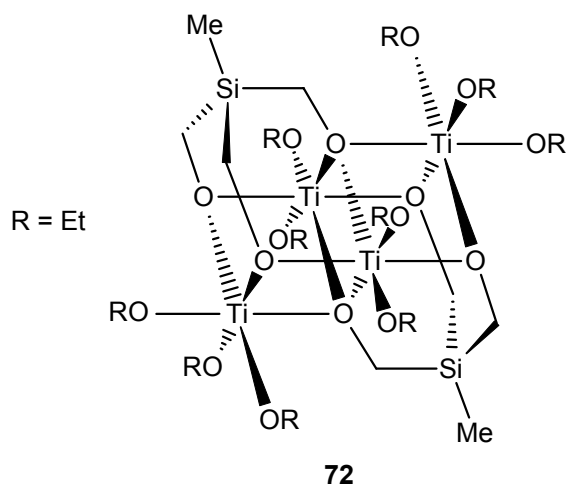
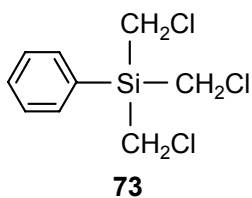
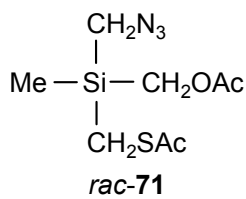


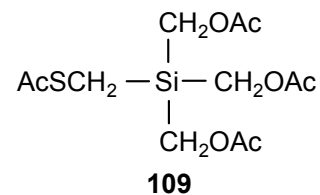
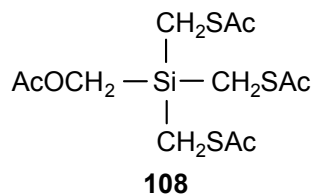
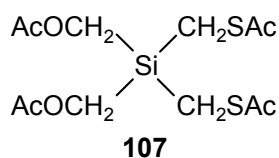
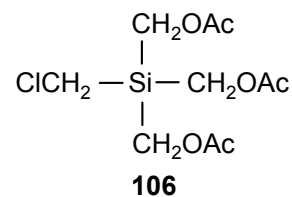
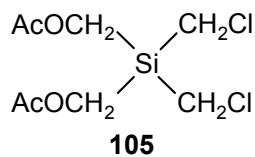
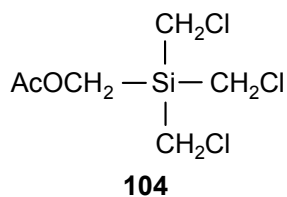
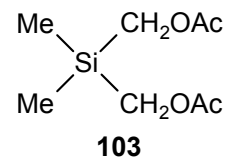
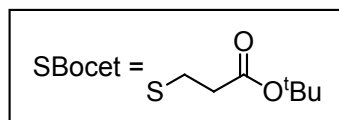
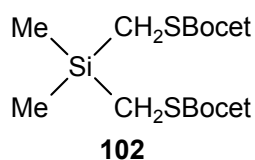
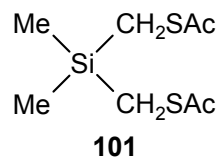
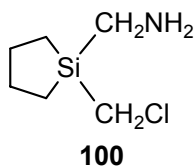
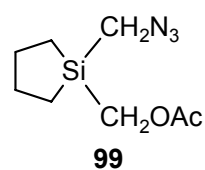
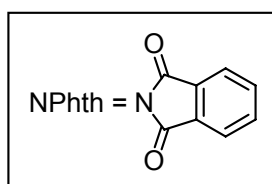
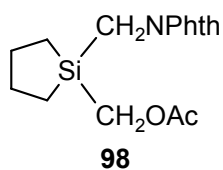
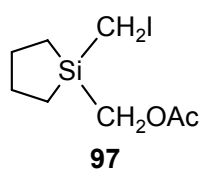
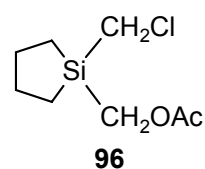
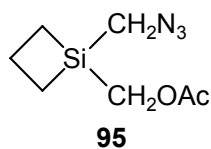
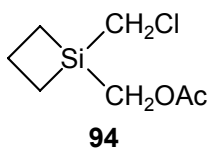
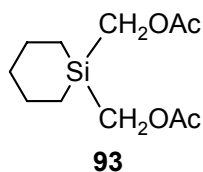
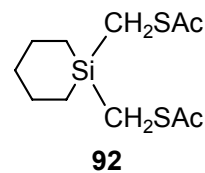
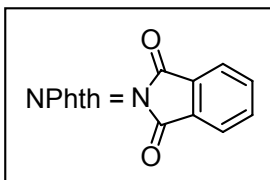
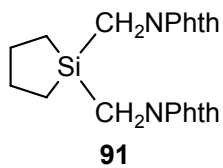
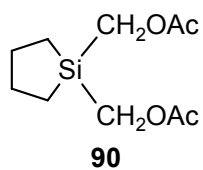
Anhang B: Formelregister

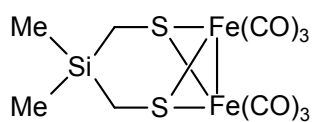




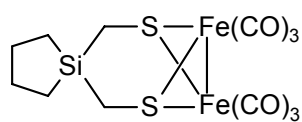




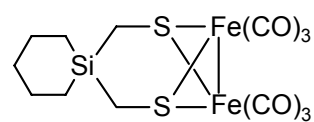




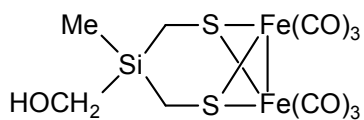
110



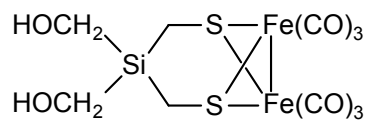
111



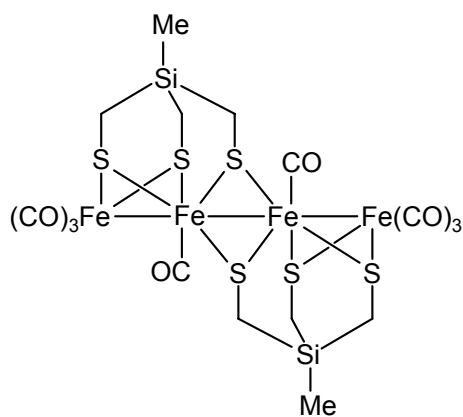
112



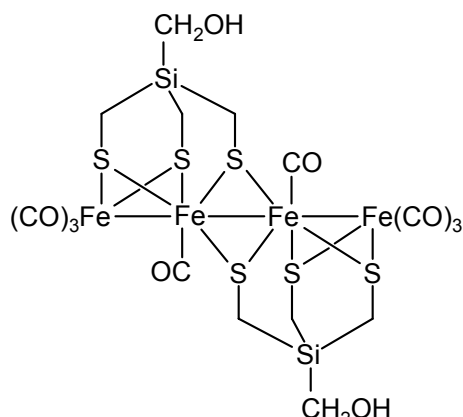
113



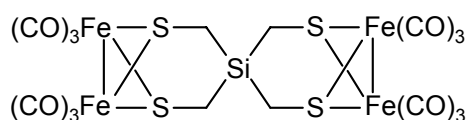
114



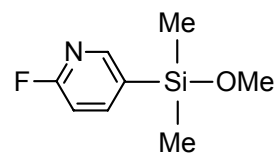
115



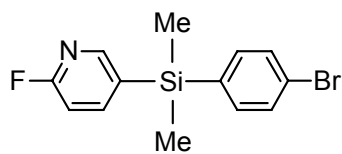
116



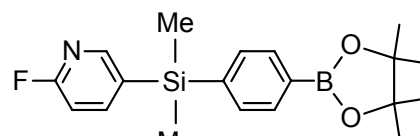
117



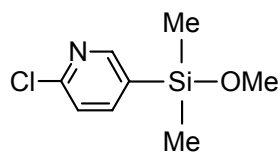
118



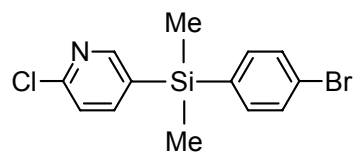
119



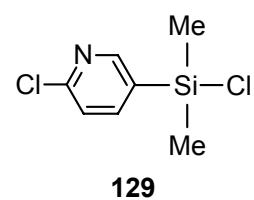
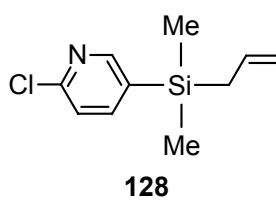
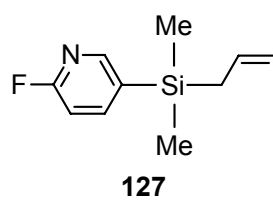
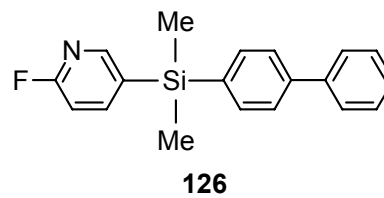
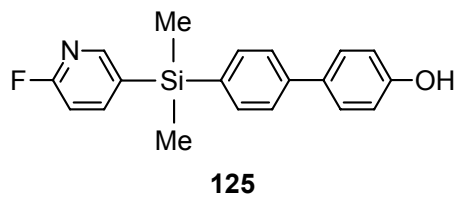
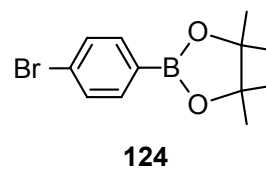
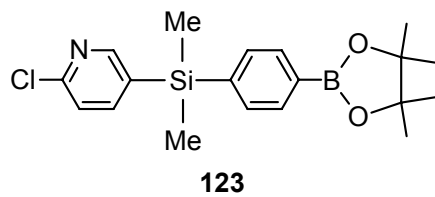
120



121



122



Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke für die erstklassige Betreuung meiner Dissertation in seiner Arbeitsgruppe und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, in dem ich aktiv Einfluss auf die Auswahl der Themen und ihre Weiterentwicklung nehmen konnte. Neben sehr fruchtbaren fachlichen Diskussionen danke ich Herrn Tacke auch für die vielfältigen Möglichkeiten, an einer Reihe herausragender internationaler Fachtagungen rund um den Globus teilzunehmen und damit sowohl meinen fachlichen wie auch meinen persönlichen Horizont zu erweitern. Hierfür herzlichen Dank!

Herrn Dr. Rüdiger Bertermann, Frau Marie-Luise Schäfer und Herrn Peter Lippert danke ich für die Durchführung zahlreicher NMR-Experimente und das zeitintensive Plotten unzähliger Korrelationsspektren. Außerdem sei Herrn Bertermann für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren gedankt.

Herrn Dr. Christian Burschka danke ich für die Durchführung aller in dieser Arbeit beschriebenen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, seine geduldigen Erläuterungen zu deren Auswertung und sein stetes Bemühen, meine Kristalle jederzeit so schnell wie möglich zu vermessen.

Herrn Dr. Stephan A. Wagner danke ich für die Aufnahme der GC/EI-Massenspektren, welche die eindeutige Identifizierung der Suzuki-Miyaura-Kupplungsprodukte überhaupt erst ermöglicht haben. Vielen Dank!

Ferner bedanke ich mich bei Frau Sabine Timmroth und Frau Liselotte Michels für die Durchführung der Elementaranalysen.

Für die Anfertigung und Reparatur vieler kleiner und großer Glasgeräte danke ich Herrn Berthold Fertig.

Herrn Alfred Schertzer sowie den Herren Manfred Reinhart, Wolfgang Obert und Alois Ruf von der Zentralwerkstatt Chemie sei für technischen Beistand und für die Wartung der Geräte und Einrichtungen gedankt.

Herrn Dr. Stephan A. Wagner, Frau Irmgard Pross, Frau Loretta Tietze und Frau Cornelia Walter danke ich für ihre Unterstützung bei organisatorischen Problemen und Fragen. Außerdem sei Frau Walter für ihre Mitarbeit während meiner Vertretung in der Chemiedidaktik und viele aufmunternde Gespräche zwischendurch gedankt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. (FH) Frank Möller, ohne dessen tatkräftige Unterstützung bei zahlreichen Synthesen diese Arbeit in ihrem endgültigen Umfang nicht

Danksagung

möglich gewesen wäre. Zusätzlich danke ich ihm für die gute Arbeitsatmosphäre im Labor 121, für konstruktive Diskussionen und viele große und kleine Gefälligkeiten zwischendurch. Am Entstehen dieser Arbeit war auch mein F-Praktikant Herr Tim Walter beteiligt, dessen Ergebnisse in die vorliegende Dissertation einfließen. Vielen Dank für die Mitarbeit!

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Weigand und Herrn Ulf-Peter Apfel (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Jena) danke ich für die gute und äußerst fruchtbare Kooperation bezüglich der Synthese und Untersuchung siliciumhaltiger Modellverbindungen für die [Fe-only]-Hydrogenase.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ulrich Siemeling (Abteilung Metallorganische Chemie, Universität Kassel) und seinen Mitarbeitern für ihre Untersuchungen zur Abscheidung ausgewählter Verbindungen aus dieser Arbeit als monomolekulare Schichten auf Goldoberflächen.

Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke, Herrn Dr. Burkhard Krumm und Herrn Anian Nieder (Department für Chemie und Biochemie, Universität München (LMU)) danke ich für die gute Kooperation zur Synthese und Untersuchung neuer siliciumhaltiger Explosivstoffe.

Ich danke Herrn Dr. Eric Wellner (AstraZeneca R&D, Mölndal, Schweden) für den netten Kontakt und einige interessante Aufgabenstellungen in Verbindung mit der Synthese funktionalisierter (2-Halogen-5-pyridyl)silane.

Herrn Dr. Paul D. Lickiss und Herrn Dr. David B. Cordes (Department of Chemistry, Imperial College London, England) danke ich für den informativen Austausch im Zusammenhang mit Tetracarbonsäuren als Liganden zum Aufbau dreidimensionaler MOFs.

Frau Jennifer Nätscher, Frau Astrid Jahnke, Frau Smaranda Cota und Herrn Bastian Theis danke ich für viele gemeinsame Mittags- und Kaffeepausen. Ein zusätzlicher Dank gilt ihnen außerdem für aufmunternde Worte zwischendurch und viele kleine und große Gefälligkeiten, die den Arbeitsalltag gewaltig erleichtert haben.

Allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre, fruchtbare Diskussionen, nützliche Tipps und interessante Anregungen.

Meiner Frau Silke und Herrn Markus Fischer danke ich dafür, dass ich sie als Lektoren für die aufmerksame Durchsicht dieser Arbeit gewinnen konnte.

Vor allem danke ich meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung während meines Studiums.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meiner Frau Silke, weil sie immer für mich da war, viel Verständnis für mich hatte und mich, wo immer sie konnte, unterstützt und aufgemuntert hat.