

**SYNTHESE NEUARTIGER
SILICIUMORGANISCHER PHARMAKA UND RIECHSTOFFE
SOWIE SILICIUMHALTIGER SYNTHESBAUSTEINE**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Matthias Werner Büttner
aus Schweinfurt

Würzburg 2007

Eingereicht am:

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Bn	Benzyl
Et	Ethyl
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
Me	Methyl
Ph	Phenyl
h	Stunden
min	Minuten
DMSO	Dimethylsulfoxid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
br.	breit(es)
s	Singulett
d	Duplett
t	Triplett
q	Quartett
sep	Septett
m	Multiplett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
COSY	Correlated Spectroscopy
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
2.1	Derivate des GnRH-Antagonisten AG-045572.....	3
2.2	Derivate der Retinoid-Agonisten Bexarotene, TTNPB und 3-Methyl-TTNPB.....	4
2.3	Neue siliciumhaltige Synthesebausteine	5
2.4	Siliciumhaltige Analoga und Derivate des Moschus-Riechstoffs Versalide.....	5
2.5	Disila-okoumal – ein siliciumhaltiges Analogon des Ambra-Riechstoffs Okoumal	6
2.6	Neuartige acyclische siliciumhaltige Riechstoffe	7
3	Derivate des GnRH-Antagonisten AG-045572	8
3.1	Darstellung von 5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-5-yl)-methyl]- <i>N</i> - (2,4,6-trimethoxyphenyl)furan-2-carboxamid (7a)	8
3.2	Darstellung von 5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-5-yl)- methyl]-2-furooesäure (8)	9
4	Derivate der Retinoid-Agonisten Bexarotene, TTNPB und 3-Methyl-TTNPB	10
4.1	Synthesen.....	10
4.1.1	Darstellung von 4-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-5-yl)- ethenyl]benzoesäure (9a).....	10
4.1.2	Darstellung von Disila-3-methyl-TTNPB (11b)	11
4.2	Biologische Untersuchungen zu Disila-TTNPB (10b) und Disila-3-methyl-TTNPB (11b).....	11
4.3	Strukturbestimmung des Disila-TTNPB–hRAR β -LBD–SRC-1-Komplexes mittels Röntgenbeugung	13

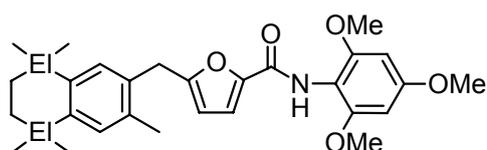
5	Neue siliciumhaltige Synthesebausteine	15
5.1	Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3,2-dioxaborolan (12)	15
5.1.1	Darstellung von 3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (13).....	15
5.1.2	Darstellung von Disila-bexarotene (2b)	16
5.2	Versuch zur Darstellung von 6,6-Dimethyl-6-sila-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthol (15)....	16
6	Siliciumhaltige Analoga und Derivate des Moschus-Riechstoffs Versalide ..	18
6.1	Synthesen.....	18
6.1.1	Darstellung von Versalide-Derivaten	18
6.1.1.1	Darstellung von 1-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (17a)	18
6.1.1.2	Darstellung von 1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (18a)	18
6.1.2	Darstellung von Disila-versalide und Disila-versalide-Derivaten	19
6.1.2.1	Darstellung von Disila-versalide (16b)	19
6.1.2.2	Darstellung von 1-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (17b)	19
6.1.2.3	Darstellung von 1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (18b)	20
6.2	Studien zur Bioabbaubarkeit	20
6.3	Olfaktorische Charakterisierung.....	21
7	Disila-okoumal – ein siliciumhaltiges Analogon des Ambra-Riechstoffs	
	Okoumal	23
7.1	Synthesen.....	23
7.1.1	Darstellung von Okoumal (19).....	23
7.1.2	Darstellung von Disila-okoumal (20)	23
7.2	NMR-Experimente	24
7.2.1	Bestimmung der absoluten Konfigurationen	24
7.2.2	Bestimmung der Enantiomerenreinheiten	24
7.3	Olfaktorische Charakterisierung.....	26

8	Neuartige acyclische siliciumhaltige Riechstoffe	28
8.1	Synthesen.....	28
8.1.1	Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilaheptan-1-al (21).....	28
8.1.2	Darstellung von 4,4,5,5,6-Pentamethyl-5-silaheptan-2-on (22).....	28
8.1.3	Potentielle siliciumhaltige Riechstoffe mit einem Mono- bzw. Disilaheptan-2-on-Grundgerüst.....	29
8.1.3.1	Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethylheptan-2-on (23a).....	29
8.1.3.2	Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-6-silaheptan-2-on (23b).....	30
8.1.3.3	Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilaheptan-2-on (23d).....	30
8.2	Olfaktorische Charakterisierung der Verbindungen 21 und 22	31
8.3	Olfaktorische Charakterisierung und Bestimmung der Dampfdrücke der Verbindungen 23a–23d	31
9	Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen	34
10	Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen	36
10.1	Kristallstrukturanalyse von 5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-5-yl)methyl]-2-furooesäure (8).....	36
10.2	Kristallstrukturanalyse von 4-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-5-yl)-ethenyl]benzoesäure (9a).....	37
10.3	Kristallstrukturanalyse von Disila-TTNPB (10b).....	38
10.4	Kristallstrukturanalyse von Disila-3-methyl-TTNPB (11b).....	40
10.5	Kristallstrukturanalyse von (3-Hydroxypropyl)ammonium-(<i>E</i>)-4-[2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoat (11b ·H ₂ N(CH ₂) ₃ OH).....	41
10.6	Kristallstrukturanalyse von 3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (13).....	42
10.7	Kristallstrukturanalyse von (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20a).....	44
10.8	Kristallstrukturanalyse von (2 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20b).....	45
10.9	Kristallstrukturanalyse von (2 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20c).....	46

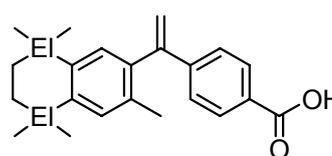
10.10	Kristallstrukturanalyse von (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i>)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20d)	47
11	Zusammenfassung	48
12	Summary	54
13	Experimenteller Teil	60
13.1	Arbeits- und Messtechnik	60
13.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	60
13.1.2	Messtechnik	61
13.2	Synthesen	64
14	Literaturverzeichnis	100
Anhang A:	Daten zu den Kristallstrukturanalysen	106
Anhang B:	Formelregister	132
Danksagung	137
Lebenslauf	139
Wissenschaftliche Veröffentlichungen	141

1 Einleitung

Die Synthese neuartiger siliciumhaltiger Wirkstoffe im Zusammenhang mit Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie stellt einen Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten unserer Arbeitsgruppe dar. Das grundlegende Prinzip dieses Ansatzes besteht aus der gezielten Substitution eines Kohlenstoff-Atoms eines bekannten Wirkstoffs durch ein Silicium-Atom (C/Si-Austausch). Durch Unterschiede in den kovalenten Radien und Elektronegativitäten des Kohlenstoff- und Silicium-Atoms werden so wesentliche Eigenschaften eines Wirkstoffs wie Pharmakokinetik und Pharmakodynamik beeinflusst, im günstigsten Fall verbessert. Diese Strategie führte in der Vergangenheit zu erfolgreichen Synthesen verschiedenster siliciumhaltiger Wirkstoffe, deren Kohlenstoff-Muttersubstanzen als anerkannte Wirkstoffe unterschiedlichster Anwendungsbereiche gelten [1,2]. Bekannte Beispiele für eine erfolgreiche Anwendung des Konzepts der Sila-Substitution stellen die Verbindungen Disila-AG-045572 (**1b**) [3] und Disila-bexarotene (**2b**) [2h,4] dar. AG-045572 (**1a**) ist ein nicht-peptitischer GnRH-Antagonist, der zur Behandlung von Sexualhormon-abhängigen Tumoren und Fruchtbarkeits-Funktionsstörungen entwickelt wurde [5], wohingegen Bexarotene (Targretin, **2a**) ein RXR-selektiver Retinoid-Agonist ist, der sowohl zur Behandlung von Brust- und Lungenkrebs als auch zur Therapie einer spezifischen Lymphknoten-Erkrankung („cutane T-Zell-Lymphome“) eingesetzt werden kann [6]. Die zweifache Sila-Substitution in **2a** (\rightarrow **2b**) führte zu vergleichbaren pharmakologischen Eigenschaften des C/Si-Paares **2a/2b**; die pharmakologischen Untersuchungen des C/Si-Paares **1a/1b** sind derzeit noch nicht vollständig abgeschlossen.

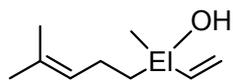


El = C: AG-045572 (**1a**)
El = Si: Disila-AG-045572 (**1b**)

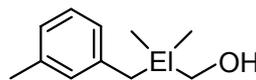


El = C: Bexarotene (**2a**)
El = Si: Disila-bexarotene (**2b**)

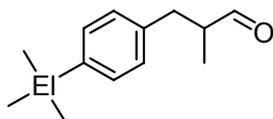
Die Synthese siliciumhaltiger Riechstoffe stellt einen zweiten Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten unserer Arbeitsgruppe im Rahmen von Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie dar [7]. Die Strategie basiert auch hier auf dem Konzept des C/Si-Austauschs und führte bereits zu einer Vielzahl siliciumhaltiger Riechstoffe. Beispiele hierfür sind die Sila-Analoga **3b** [7b], **4b** [7a], **5b** [7d] und **6b** [7d], die sich von den Riechstoffen Linalool (**3a**), Majantol (**4a**), Lilial (**5a**) bzw. Bourgeonal (**6a**) ableiten. Die olfaktorischen Eigenschaften konnten durch den C/Si-Austausch modifiziert werden.



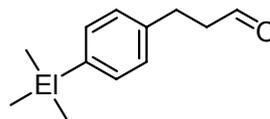
El = C: Linalool (**3a**)
El= Si: Sila-linalool (**3b**)



El = C: Majantol (**4a**)
El= Si: Sila-majantol (**4b**)



El = C: Lilial (**5a**)
El= Si: Sila-lilial (**5b**)



El = C: Bourgeonal (**6a**)
El= Si: Sila-bourgeonal (**6b**)

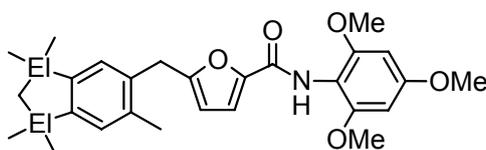
Die aufgezeigten Beispiele und das zunehmende Interesse der chemisch-pharmazeutischen Industrie und der Riechstoffindustrie an siliciumhaltigen Pharmaka bzw. Riechstoffen machen deutlich, dass die Forschung auf diesem Gebiet eine hohe Aktualität und ein großes Anwendungspotential hat.

2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die bisher von unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiet der auf Silicium basierenden Pharmaka und Riechstoffe fortgesetzt und weiter vertieft werden. Dazu sollten weitere Sila-Analoga bereits bekannter Wirkstoffe synthetisiert und hinsichtlich ihrer pharmakologischen Eigenschaften charakterisiert werden. Ein weiteres Projekt dieser Arbeit betraf die Synthese siliciumhaltiger Analoga bekannter Riechstoffe, die Entwicklung völlig neuartiger potentieller siliciumhaltiger Riechstoffe ohne Kohlenstoff-Vorbild und die olfaktorische Charakterisierung der synthetisierten Riechstoffe.

2.1 Derivate des GnRH-Antagonisten AG-045572

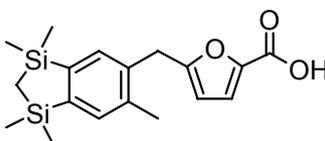
In früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe wurde mit Verbindung **7b** ein siliciumhaltiges Derivat des GnRH-Antagonisten AG-045572 (**1a**) synthetisiert [8].



El = C: **7a**

El = Si: **7b**

Ziel dieser Arbeit war es, das lediglich in der Patentliteratur beschriebene AG-045572-Derivat **7a** zu synthetisieren, um im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie pharmakologische Vergleichsstudien von **7a** und **7b** durchführen zu können.

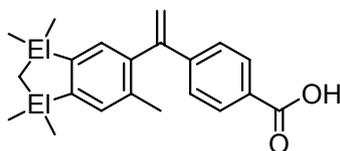


8

Des Weiteren sollte mit Verbindung **8** ein potentieller Metabolit von Verbindung **7b** synthetisiert und hinsichtlich seiner pharmakologischen Eigenschaften charakterisiert werden.

2.2 Derivate der Retinoid-Agonisten Bexarotene, TTNPB und 3-Methyl-TTNPB

In früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe wurde mit Verbindung **9b** ein siliciumhaltiges Derivat des RXR-selektiven Retinoid-Agonisten Bexarotene (**2a**) synthetisiert [8].

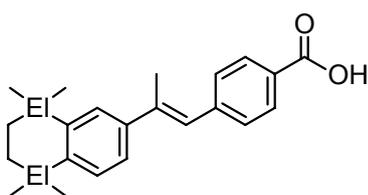


EI = C: **9a**

EI = Si: **9b**

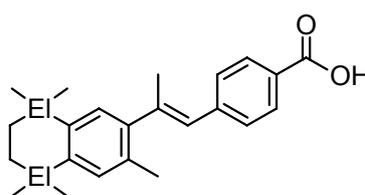
Ziel dieser Arbeit war es, das lediglich in der Patentliteratur beschriebene Bexarotene-Derivat **9a** zu synthetisieren und sodann mit **9a** und **9b** pharmakologische Vergleichsstudien zur C/Si-Bioisosterie durchzuführen.

Im Zusammenhang mit systematischen Studien auf dem Gebiet der siliciumhaltigen Retinoid-Agonisten wurden in früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe mit den Verbindungen **10b** und **11b** zwei Disila-Analoga der Retinoide TTNPB (**10a**) und 3-Methyl-TTNPB (**11a**) synthetisiert. TTNPB ist ein hoch aktiver RAR-selektiver Agonist [9], wohingegen 3-Methyl-TTNPB etwas schwächer an die RAR-Rezeptoren, dafür aber auch an den RXR β -Rezeptor bindet [10].



EI = C: TTNPB (**10a**)

EI = Si: Disila-TTNPB (**10b**)



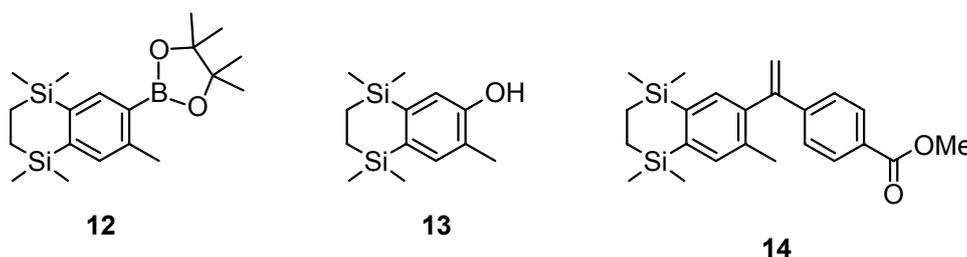
EI = C: 3-Methyl-TTNPB (**11a**)

EI = Si: Disila-3-methyl-TTNPB (**11b**)

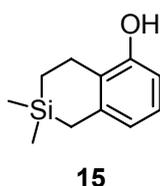
Im Rahmen dieser Arbeit sollte Verbindung **11b** mittels einer modifizierten Synthesemethode dargestellt werden. Des Weiteren sollten die Verbindungen **10b** und **11b** hinsichtlich ihrer pharmakologischen Eigenschaften charakterisiert werden, und Verbindung **10b** sollte – analog zu früheren Studien mit TTNPB (**10a**) – mit der RAR β -Ligand-bindenden Domäne kokristallisiert und der Komplex mittels Röntgenbeugung strukturell untersucht werden. Für diese Studien war die Synthese größerer Mengen von **10b** und **11b** erforderlich.

2.3 Neue siliciumhaltige Synthesebausteine

Ein anderes Projekt bestand in der Synthese neuer siliciumhaltiger Synthesebausteine, die zur Darstellung neuer Pharmaka und Riechstoffe geeignet sein sollten. Ein solcher Baustein stellt die Verbindung **12** dar, von der ausgehend die Verbindungen **13** und **14** synthetisiert werden sollten, um sowohl ein Disila-tetrahydronaphthol-Derivat als Ausgangsmaterial für weitere Wirkstoffsynthesen zu erhalten als auch Disila-bexarotene (**2b**) über einen neuen Syntheseweg zugänglich zu machen.



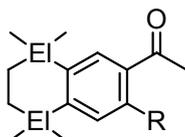
Einen weiteren Synthesebaustein stellt Verbindung **15** dar, bei der wie in den Retinoiden **10b** und **11b** ein Sila-tetrahydronaphthalin-Gerüst vorliegt, jedoch mit nur einem Silicium-Atom in Position 6 des Ringsystems. Verbindung **15** könnte als Ausgangsmaterial für weitere Wirkstoffsynthesen Einsatz finden und sollte im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden.



2.4 Siliciumhaltige Analoga und Derivate des Moschus-Riechstoffs Versalide

Versalide (**16a**) ist ein intensiv riechender Moschus-Riechstoff, der einige charakteristische Eigenschaften von makrocyclischen Moschus-Riechstoffen besitzt, eine hervorragende Stabilität gegen Seifenschaum und Licht zeigt und in industrieller Produktion kostengünstig zugänglich ist [11]. Die Verbindung **16a** wurde 1954 von M. S. Carpenter (Givaudan Schweiz AG) entwickelt, im Folgejahr auf den Markt gebracht und erwies sich schnell als der beste polycyclische Moschus-Riechstoff, der von vielen Parfümeuren und Firmen benutzt wurde. Im Jahr 1978 wurde **16a** jedoch wieder vom Markt genommen, da sich nach dermatologischen Tests an Ratten die inneren Organe

blau färbten und es zu Gehirnschäden der Versuchstiere kam [12]. Es zeigte sich, dass die neurotoxische Wirkung auf die Bildung eines Metaboliten [1,1'-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2,3-naphthdiyl)diethanon] zurückzuführen ist, der durch Oxidation des Ethyl-Substituenten unter biologischen Bedingungen gebildet wird. Die Versalide-Derivate **17a** und **18a** besitzen diesen Substituenten nicht, wodurch die Bildung toxischer Metabolite verhindert werden könnte.

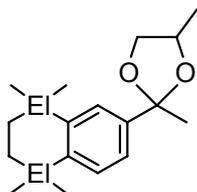


- El = C, R = Et: Versalide (**16a**)
 El = Si, R = Et: Disila-versalide (**16b**)
 El = C, R = Me: **17a**
 El = Si, R = Me: **17b**
 El = C, R = H: **18a**
 El = Si, R = H: **18b**

Abgeleitet von Verbindung **16a** sollten dessen siliciumhaltiges Analogon Disila-versalide (**16b**) und dessen Derivate **17b** und **18b** synthetisiert und hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften und ihrer Bioabbaubarkeit untersucht werden. Des Weiteren sollten die bereits bekannten Synthesen der Kohlenstoff-Verbindungen **17a** und **18a** überarbeitet werden, um olfaktorisch reine Proben dieser Substanzen zu erhalten.

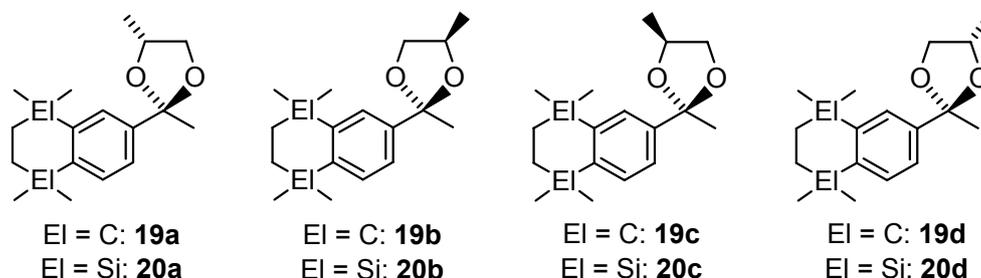
2.5 Disila-okoumal – ein siliciumhaltiges Analogon des Ambra-Riechstoffs Okoumal

Okoumal (**19**) ist ein Ambra-Riechstoff, der trotz seiner relativ hohen molekularen Masse von 288 g mol⁻¹ als Mittel- oder Topnote in Parfüms eingesetzt wird [13]. Besonders charakteristisch für **19** ist dessen Eigenschaft, den Duft anderer holziger Riechstoffe besonders hervorzuheben, so z.B. Ebanol in den Parfüms „Escape of men“ (C. Klein, 1993) und „Hugo“ (H. Boss, 1998) [14].



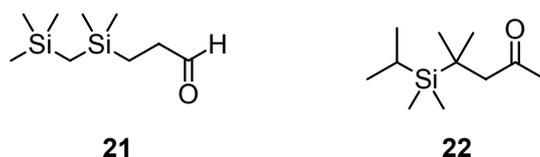
- El = C: Okoumal (**19**)
 El = Si: Disila-okoumal (**20**)

Im Rahmen dieser Arbeit sollte durch zweifache Sila-Substitution in der 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe von Okoumal (**19**) dessen Disila-Analogon **20** dargestellt werden. Für die geplanten olfaktorischen Vergleichsstudien sollten die jeweils vier Stereoisomere **19a–19d** und **20a–20d** diastereomeren- und enantiomerenrein synthetisiert werden.

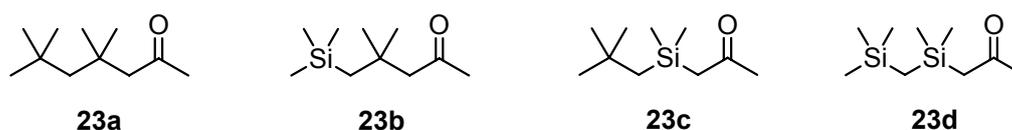


2.6 Neuartige acyclische siliciumhaltige Riechstoffe

In einem weiteren Projekt sollten verschiedene potentielle, leicht flüchtige, siliciumhaltige Riechstoffe synthetisiert werden, die als Topnote in einem Parfüm Anwendung finden könnten. Mit den Verbindungen **21** und **22** sollten potentielle siliciumhaltige Riechstoffe mit einem Mono- bzw. Disilaheptan-Grundgerüst synthetisiert und olfaktorisch charakterisiert werden.



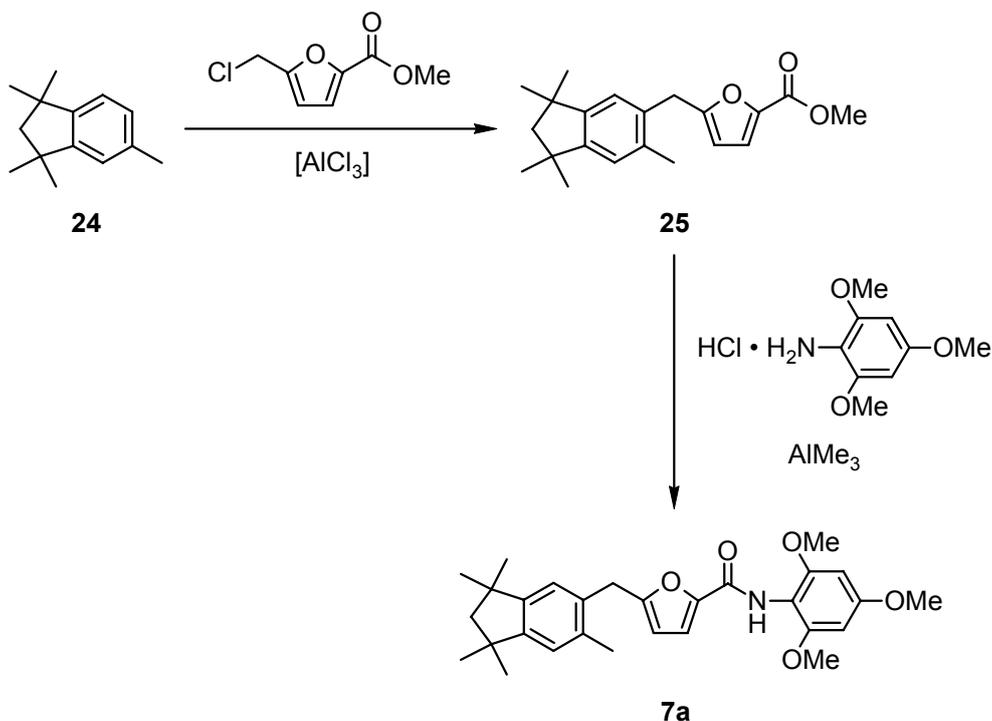
Im Rahmen unserer Forschung im Bereich von Struktur–Wirkungs-Beziehungen siliciumhaltiger Riechstoffe sollten mit den Verbindungen **23a**, **23b**, **23c** und **23d** systematische Studien hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften und ihres Dampfdruckes durchgeführt werden. Hierzu war die Synthese der Verbindungen **23a**, **23b** und **23d** erforderlich, während **23c** bereits zur Verfügung stand [15].



3 Derivate des GnRH-Antagonisten AG-045572

3.1 Darstellung von 5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)methyl]-*N*-(2,4,6-trimethoxyphenyl)furan-2-carboxamid (**7a**)

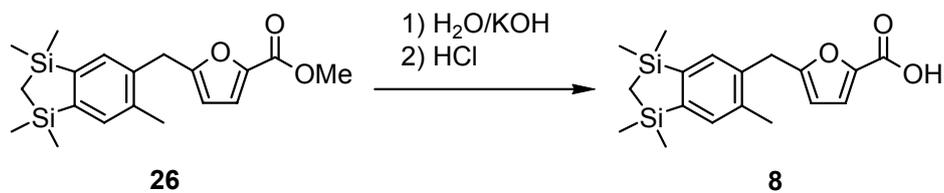
5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)methyl]-*N*-(2,4,6-trimethoxyphenyl)furan-2-carboxamid (**7a**) wurde ausgehend von 1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden (**24**) in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 1 dargestellt. Dazu wurde in Anlehnung an Lit. [16] zunächst **24** mit Methyl-5-(chloromethyl)-2-furoat in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Methyl-5-[(1,1,3,3,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)methyl]-2-furoat (**25**) umgesetzt (Ausbeute 27%). Reaktion von **25** mit 2,4,6-Trimethoxyaniliniumchlorid in Gegenwart von Trimethylaluminium ergab dann in 71%iger Ausbeute Verbindung **7a**.



Schema 1

3.2 5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)methyl]-2-furooesäure (8)

5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)methyl]-2-furooesäure (**8**) wurde in 88%iger Ausbeute gemäß Schema 2 durch eine basenkatalysierte Hydrolyse von Methyl-5-[(1,1,3,3,6-pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)methyl]-2-furoat (**26**) dargestellt.



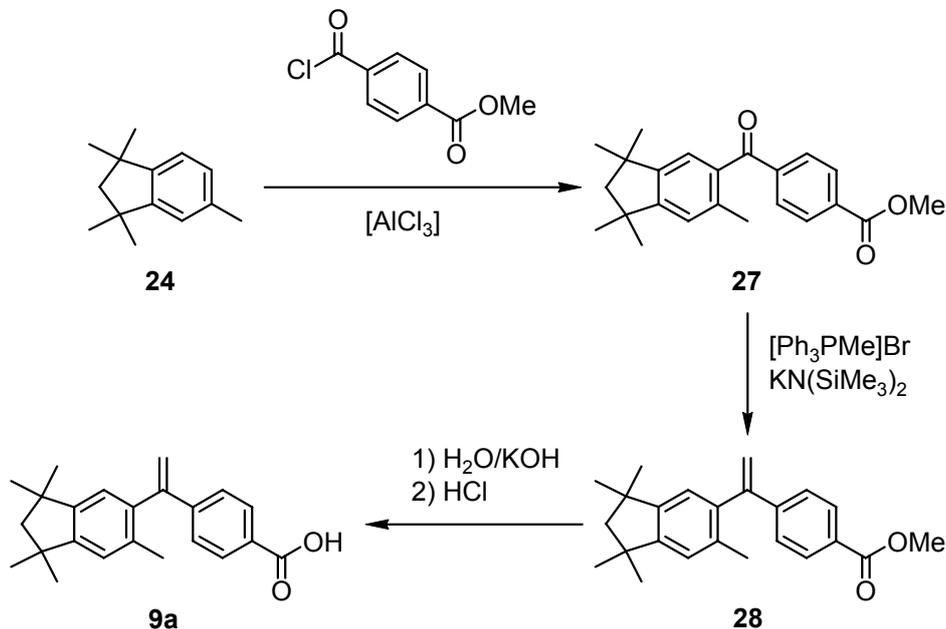
Schema 2

4 Derivate der Retinoid-Agonisten Bexarotene, TTNPB und 3-Methyl-TTNPB

4.1 Synthesen

4.1.1 Darstellung von 4-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)ethenyl]benzoesäure (**9a**)

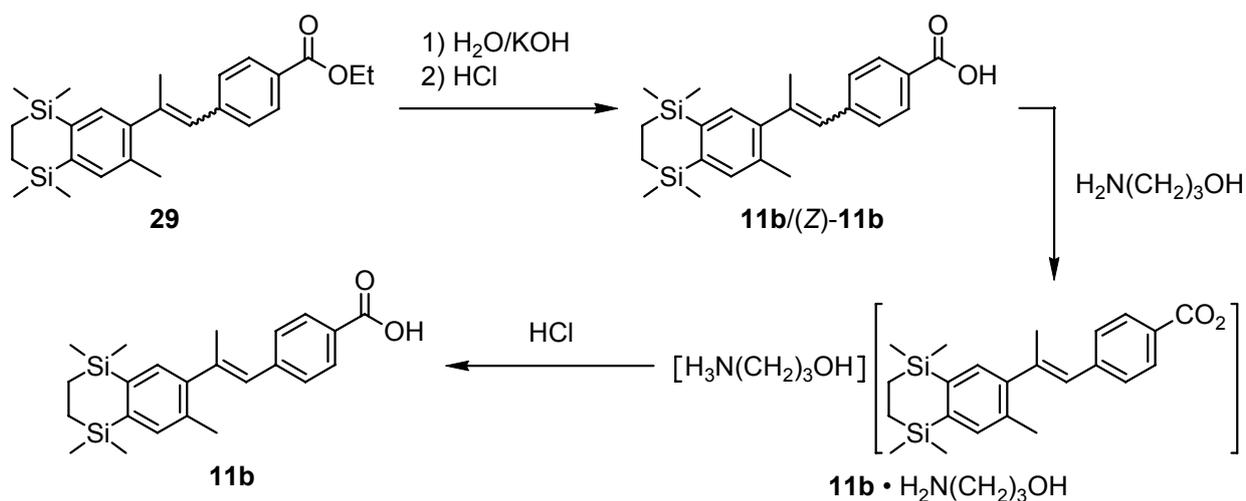
4-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)ethenyl]benzoesäure (**9a**) wurde ausgehend von **24** in Anlehnung an Lit. [17] in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 3 dargestellt. Dazu wurde **24** in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Methyl-4-chlorcarbonylbenzoat in 75%iger Ausbeute zu Methyl-4-[(1,1,3,3,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)carbonyl]benzoat (**27**) umgesetzt. Um Methyl-4-[(1,1,3,3,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)ethenyl]benzoat (**28**) darzustellen, musste zunächst Kaliumbis(trimethylsilyl)amid mit Methyltriphenylphosphoniumbromid zur Reaktion gebracht werden, wodurch ein Phosphonium-Ylid generiert wurde. Die *in situ*-Umsetzung dieses Phosphonium-Ylids mit **27** lieferte **28** (Ausbeute 68%), welches durch eine basenkatalysierte Hydrolyse zu Verbindung **9a** führte (Ausbeute 88%).



Schema 3

4.1.2 Darstellung von Disila-3-methyl-TTNPB (**11b**)

(*E*)-4-[2-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoesäure (Disila-3-methyl-TTNPB, **11b**) wurde in Anlehnung an Lit. [18] ausgehend von Ethyl-(*E*)/(*Z*)-4-[2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoat (**29**) in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 4 dargestellt. Zunächst wurde **29** in einer basenkatalysierten Hydrolyse zu (*E*)/(*Z*)-4-[2-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoesäure (Gemisch aus **11b** und (*Z*)-**11b**) umgesetzt (Ausbeute 92%). Reaktion des Gemisches aus **11b** und (*Z*)-**11b** mit 3-Amino-1-propanol und anschließende fraktionierende Kristallisation ergab in 38%iger Ausbeute (3-Hydroxypropyl)ammonium-(*E*)-4-[2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoat (**11b**·H₂N(CH₂)₃OH). Nach Umsetzung von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH mit Salzsäure wurde in 83%iger Ausbeute **11b** erhalten.



Schema 4

4.2 Biologische Untersuchungen von Disila-TTNPB (**10b**) und Disila-3-methyl-TTNPB (**11b**)*

TTNPB (**10a**), 3-Methyl-TTNPB (**11a**) und deren Disila-Analoga **10b** und **11b** wurden im Hinblick auf ihre RAR α -, RAR β -, RAR γ - und RXR β -selektive Transkriptions-Aktivität untersucht.

* Die Studien zu den Transkriptions-Aktivitäten wurden von Dr. H. Gronemeyer, D. Ivanova, Dr. A. Bindler, Dr. C. Gaudon und Dr. P. Germain, Department of Cell Biology and Signal Transduction, Illkirch Cedex, Frankreich, durchgeführt.

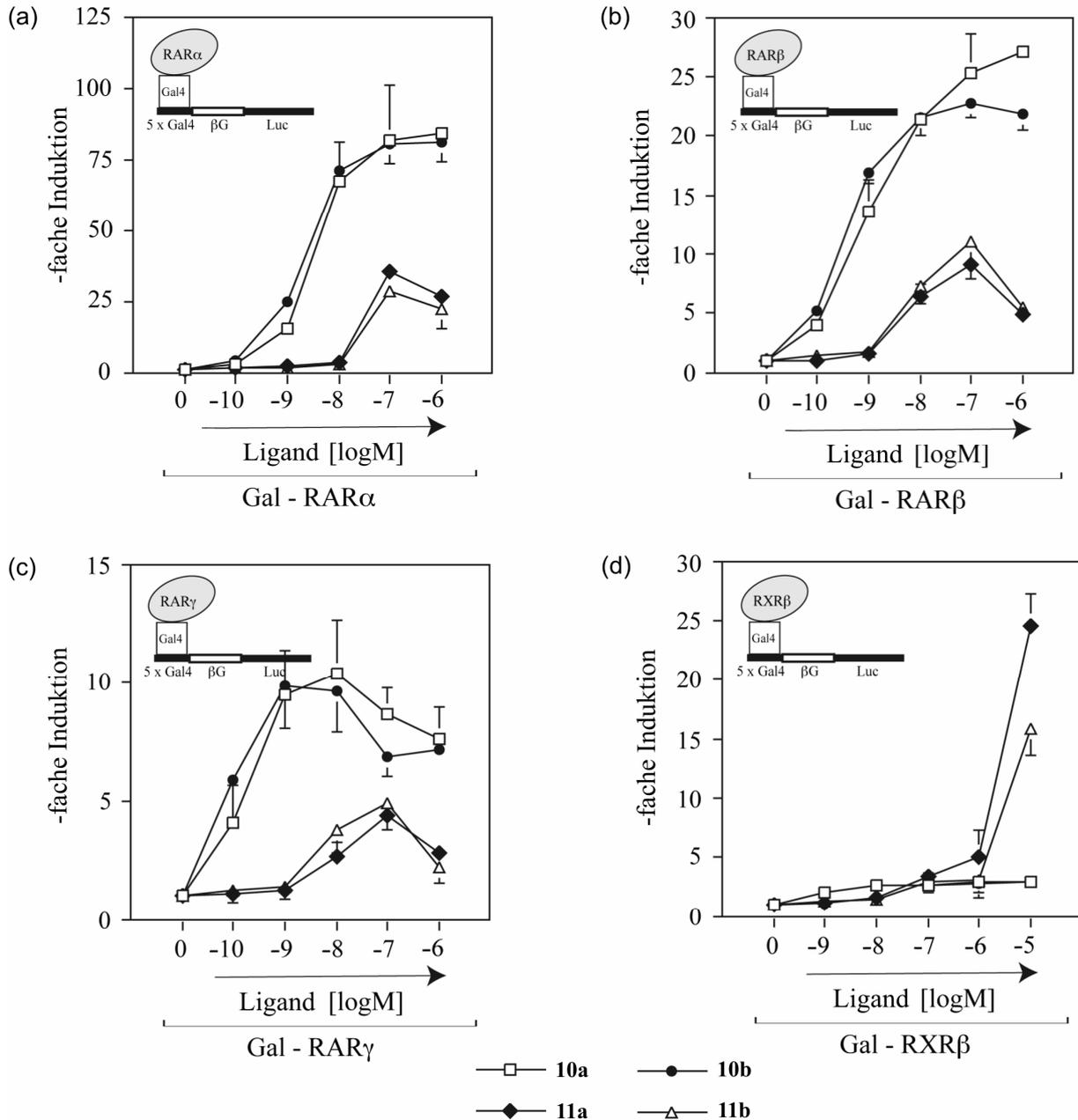


Abb. 1: Transaktivierungs-Studien zur Bestimmung RAR- und RXR-Aktivitäten der Verbindungen **10a**, **10b**, **11a** und **11b**. Die Dosis-Wirkungs-Kurven wurden in mindestens 3 unabhängigen Experimenten ermittelt.

Die erhaltenen Dosis-Wirkungs-Kurven finden sich in Abbildung 1. Für die C/Si-Analoga **10a** und **10b** wurden ähnliche Kurven erhalten, woraus auf vergleichbare Transkriptions-Aktivitäten geschlossen werden kann. Dies bedeutet, dass Disila-TTNPB (**10b**) ebenfalls ein effizienter RAR-Agonist ist und keine Aktivierung der RXR β -Rezeptoren zeigt. Im Gegensatz dazu führt die Anwesenheit einer Methyl-Gruppe am Kohlenstoff-Atom C-3 der 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe (5,8-Disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe) in den C/Si-Analoga **11a** und **11b** zu einer starken Senkung der Transkriptions-Aktivität an allen drei RAR-Rezeptoren und führt zu der Fähigkeit, die Transkription über den RXR β -Rezeptor zu aktivieren. Diese RXR-Aktivierung wurde

allerdings nur bei den höchsten Konzentrationen (1 μM und 10 μM) beobachtet. Zusammenfassend ist festzustellen, dass durch den zweifachen C/Si-Austausch in TTNPB (**10a**) und 3-Methyl-TTNPB (**11a**) das Aktivierungspotential an den Retinoid-Rezeptoren nicht signifikant verändert wird.

4.3 Strukturbestimmung des Disila-TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplexes mittels Röntgenbeugung*

Disila-TTNPB (**10b**) konnte mit der Ligand-bindenden Domäne des humanen RAR β -Rezeptors (hRAR β -LBD) und dem Koaktivatorpeptid SRC-1 kokristallisiert werden. Die Struktur des Disila-TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplexes wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt und mit einer Auflösung von 2.2 Å verfeinert. Sie ist mit zwei Monomeren in der asymmetrischen Einheit vergleichbar zu der Struktur des analogen TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplexes [9k,19] (Abbildung 2). Die Varianz aller Atome beträgt 0.35 Å zwischen den beiden Strukturen. Die Position und die Konformation der Aktivierungs-Helix H12 werden konsequent beibehalten. Der größte Unterschied zwischen dem Disila-TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplex

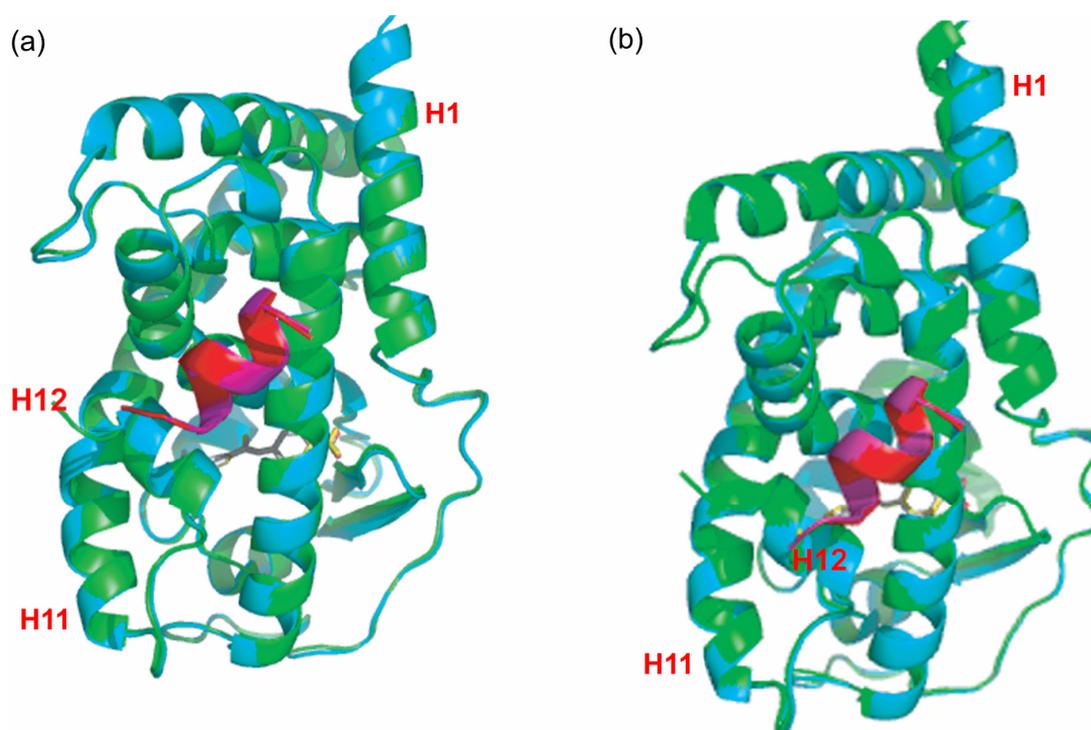


Abb. 2: Superpositionen der TTNPB-hRAR β - (grün) und Disila-TTNPB-hRAR β -Komplexe (blau); a) Monomer 1, b) Monomer 2. Die Koaktivator-SRC-1-Peptide der TTNPB-hRAR β - und Disila-TTNPB-hRAR β -Komplexe sind in rot und pink gezeichnet. Die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome von TTNPB (**10a**) sind in gelb gezeichnet, und die Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoff-Atome von Disila-TTNPB (**10b**) sind in grau, cyan und rot dargestellt.

* Die Strukturbestimmungen wurden von Prof. Dr. D. Moras, Dr. N. Rochel, Dr. S. Kammerer und C. Peluso-Iltis, Department of Biology and Structural Genomics, Illkirch Cedex, Frankreich, durchgeführt.

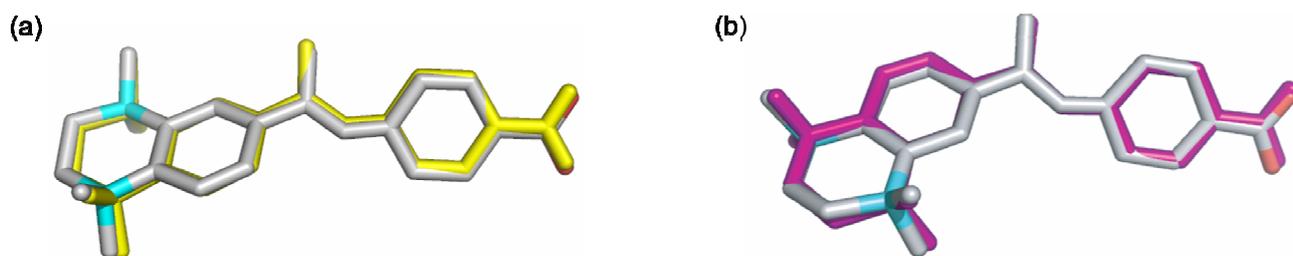


Abb. 3: Vergleich der Konformationen der Liganden TTNPB (**10a**) und Disila-TTNPB (**10b**) in der hRAR β -Ligand-bindenden Domäne für a) Monomer 1 und b) Monomer 2. Die Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoff-Atome von **10b** sind in grau, cyan und rot dargestellt. Die Moleküle von **10a** sind a) gelb in Monomer 1 und b) violett in Monomer 2 dargestellt.

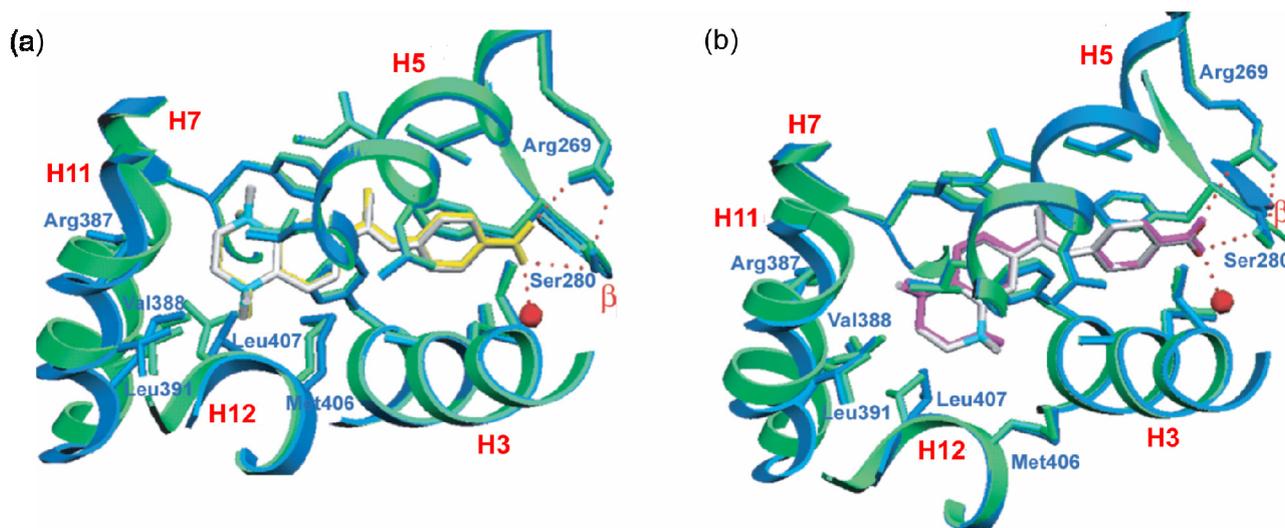


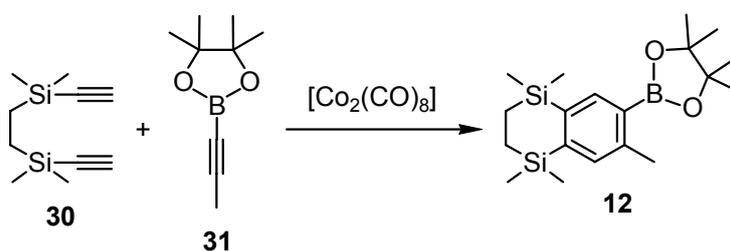
Abb. 4: Superpositionen der Ligand-bindenden Domänen der TTNPB-hRAR β - (grün) und Disila-TTNPB-hRAR β -Komplexe (blau); a) Monomer 1 und b) Monomer 2. Es sind nur Teile des Komplexes gezeigt, deren Abstände kleiner als 4.0 Å sind. Die Kohlenstoff-, Silicium- und Sauerstoff-Atome von Disila-TTNPB (**10b**) sind in grau, cyan und rot dargestellt. Die Moleküle von **10a** sind a) gelb in Monomer 1 und b) violett in Monomer 2 dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte rote Linien dargestellt. Die Wasser-Moleküle, die die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, sind als rote Kugeln dargestellt.

und dem TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplex wurde in Bereich der Helix H11 gegenüber der 5,8-Disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe (5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe) beobachtet, in dem zwei Spiralen um 0.8 Å in Monomer 1 (Abbildung 2a), und um 0.4 Å in Monomer 2 verschoben sind (Abbildung 2b). Die Liganden TTNPB (**10a**) und Disila-TTNPB (**10b**) nehmen in den zwei kristallographisch unabhängigen Monomeren die gleiche Konformation und Orientierung in der Ligand-bindenden Tasche ein (Abbildung 3). Die Konformationen der Liganden in den zwei Monomeren sind allerdings unterschiedlich. Alle Reste, die die Bindungstaschen in dem Disila-TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplex bilden, nehmen die gleichen Konformationen wie in der Struktur des TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplexes ein. Im Hinblick auf den Bereich der Auflösung sind die beobachteten Kontakte zwischen dem Liganden und dem Protein des Disila-TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplexes, mit Ausnahme der Kontakte zu H11, identisch mit denen des TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplexes (Abbildung 4).

5 Neue siliciumhaltige Synthesebausteine

5.1 Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3,2-dioxaborolan (12)

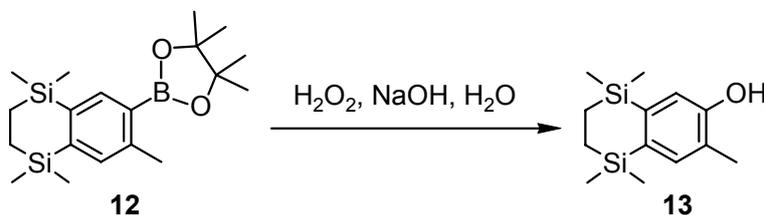
4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3,2-dioxaborolan (**12**) wurde gemäß Schema 5 durch Umsetzung von 1,2-Bis(ethinyldimethylsilyl)ethan (**30**) in einer Cobalt-katalysierten $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ Cyclisierung mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(prop-1-ynyl)-1,3,2-dioxaborolan (**31**) in 10%iger Ausbeute dargestellt.



Schema 5

5.1.1 Darstellung von 3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**13**)

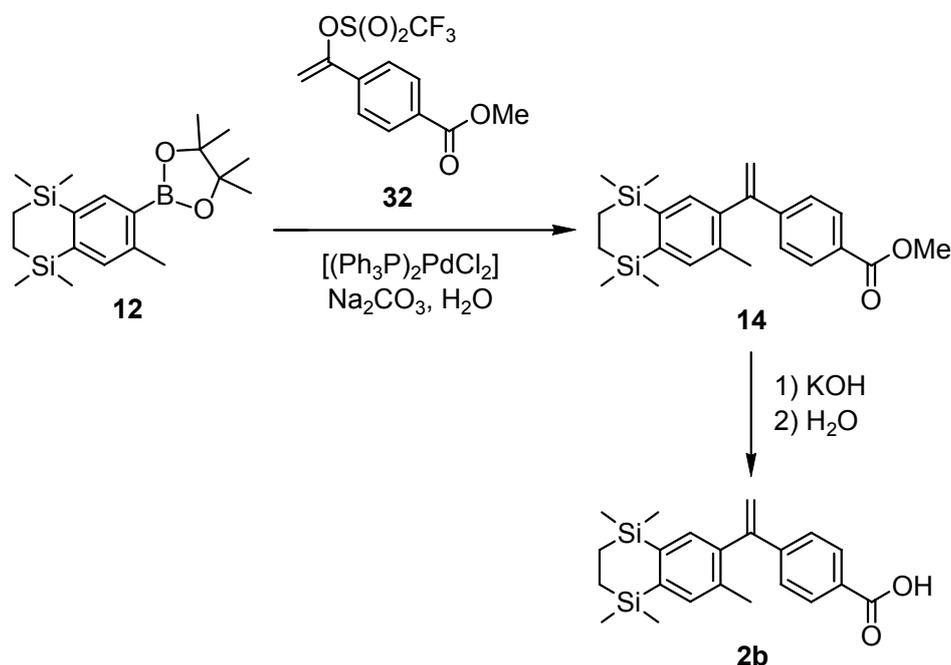
3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**13**) wurde gemäß Schema 6 durch Umsetzung von **12** mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumhydroxid und Wasser in 62%iger Ausbeute dargestellt.



Schema 6

5.1.2 Darstellung von Disila-bexarotene (**2b**)

Disila-bexarotene (**2b**) wurde ausgehend von Verbindung **12** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 7 dargestellt. Umsetzung von **12** in einer Palladium-katalysierten $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2]$ Kupplungsreaktion mit Methyl-4-[1-(trifluormethylsulfonyloxy)ethenyl]benzoat (**32**) ergab in 86%iger Ausbeute Methyl-4-[(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethenyl]benzoat (**14**), welches gemäß Lit. [2h] durch eine basenkatalysierte Hydrolyse zu Disila-bexarotene (**2b**) führte (Ausbeute 94%).

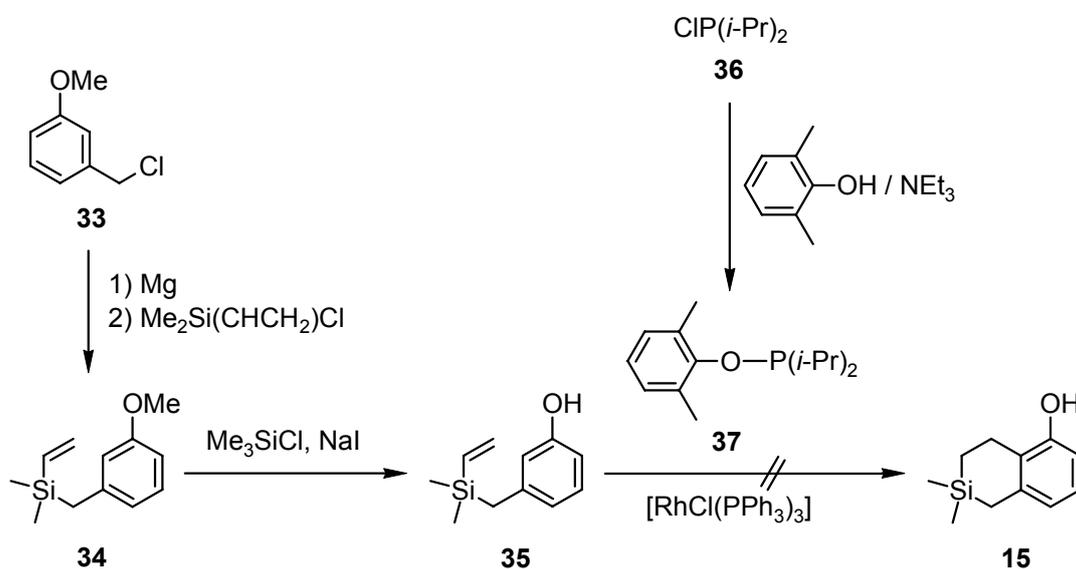


Schema 7

5.2 Versuch zur Darstellung von 6,6-Dimethyl-6-sila-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthol (**15**)

6,6-Dimethyl-6-sila-5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthol (**15**) sollte ausgehend von 3-Methoxybenzylchlorid (**33**) in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 8 dargestellt werden. Reaktion von **33** mit Magnesium und anschließende Umsetzung mit Chlor(ethenyl)dimethylsilan ergab in 53%iger Ausbeute Ethenyl(3-methoxybenzyl)dimethylsilan (**34**), welches in Gegenwart von Chlortrimethylsilan und Natriumiodid zu Ethenyl(3-hydroxybenzyl)dimethylsilan (**35**) umgesetzt wurde (Ausbeute 49%). Verbindung **15** sollte anschließend durch eine Rhodium-katalysierte $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Wilkinson Katalysator) Cyclisierung von **35** in Gegenwart von Diisopropyl(2,6-

dimethylphenoxy)phosphan (**37**) (hergestellt durch Umsetzung von Chlordiisopropylphosphan (**36**) mit 2,6-Dimethylphenol in Gegenwart von Triethylamin) dargestellt werden, was jedoch nicht gelang. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnte keine Bildung von **15** beobachtet werden (GC- und NMR-Analyse) [20]. Von J. C. Lewis et al. [21] wurde die Rhodium-katalysierte Cyclisierung eines analogen Kohlenstoffsystems in Gegenwart von **37** beschrieben, wengleich minimale Veränderungen an der Ethenyl-Seitenkette (z.B. Verlängerung der Kette um eine Methylen-Einheit) die Cyclisierungs-Reaktion ebenfalls verhinderte. Die durch die C/Si-Substitution veränderte Reaktivität der Ethenyl-Gruppe und die im Vergleich zum Kohlenstoffsystem verlängerte Ethenyl-Seitenkette, könnten Gründe dafür sein, dass unter den angewandten Versuchsbedingungen die Reaktion von **35** zu **15** nicht erfolgreich verlief.



Schema 8

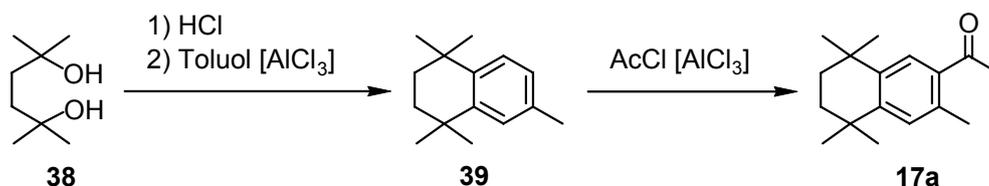
6 Siliciumhaltige Analoga und Derivate des Moschus-Riechstoffs Versalide

6.1 Synthesen

6.1.1 Darstellung von Versalide-Derivaten

6.1.1.1 Darstellung von 1-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (**17a**)

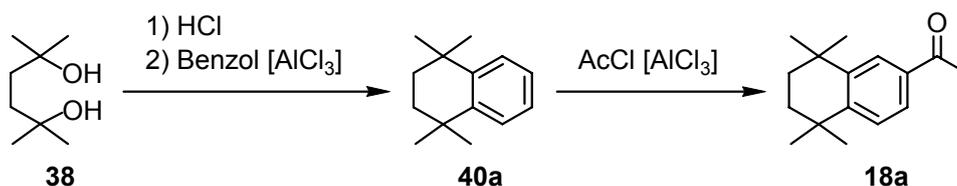
1-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (**17a**) wurde in Anlehnung an Lit. [22] ausgehend von 2,5-Dimethylhexan-2,5-diol (**38**) in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 9 dargestellt. Dazu wurde **38** zunächst mit konz. Salzsäure und anschließend mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 1,1,4,4,6-Pentamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**39**) umgesetzt (Ausbeute 72%). Durch Reaktion von **39** mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde Verbindung **17a** in 87%iger Ausbeute erhalten.



Schema 9

6.1.1.2 Darstellung von 1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (**18a**)

Die Synthese von 1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (**18a**) erfolgte in Anlehnung an Lit. [22] analog zur Darstellung von **17a** gemäß Schema 10. Dazu wurde **38** zunächst mit konz. Salzsäure und anschließend mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu 1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**40a**) umgesetzt (Ausbeute 60%), welches durch Reaktion mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Verbindung **18a** führte (Ausbeute 75%).

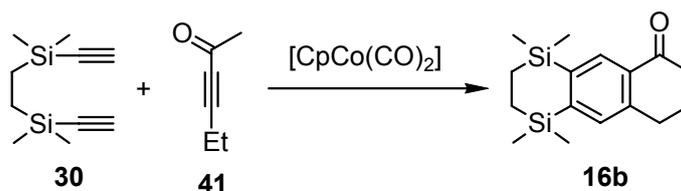


Schema 10

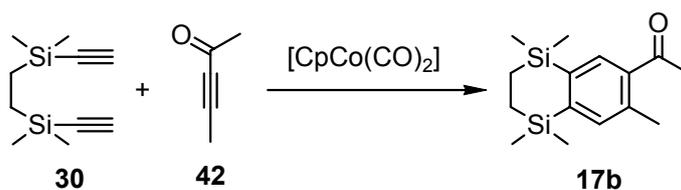
6.1.2 Darstellung von Disila-versalide und Disila-versalide-Derivaten

6.1.2.1 Darstellung von Disila-versalide (**16b**)

1-(3-Ethyl-5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (Disila-versalide, **16b**) wurde gemäß Schema 11 durch Reaktion von **30** in einer Cobalt-katalysierten $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ Cyclisierung mit Hex-3-in-2-on (**41**) in 24%iger Ausbeute dargestellt.

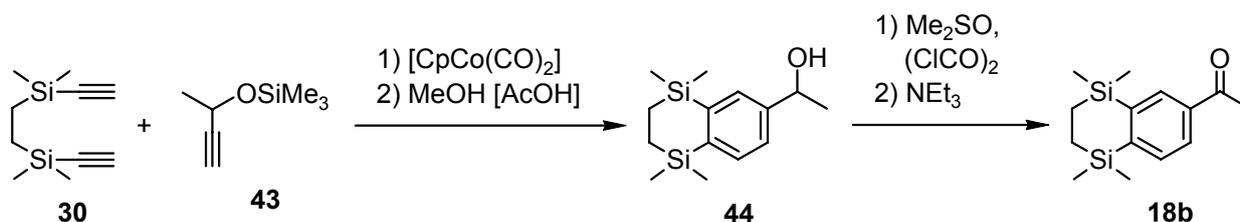
*Schema 11*6.1.2.2 Darstellung von 1-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (**17b**)

1-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (**17b**) wurde gemäß Schema 12 durch Reaktion von **30** in einer Cobalt-katalysierten $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ Cyclisierung mit Pent-3-in-2-on (**42**) in 26%iger Ausbeute dargestellt.

*Schema 12*

6.1.2.3 Darstellung von 1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (**18b**)

1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (**18b**) wurde ausgehend von **30** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 13 dargestellt. Reaktion von **30** mit 3-(Trimethylsilyloxy)-1-butin (**43**) in einer Cobalt-katalysierten $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ Cyclisierung ergab *rac*-1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanol (**44**) (Ausbeute 21%), welches durch Oxidation unter Swern-Bedingungen in 83%iger Ausbeute Verbindung **18b** lieferte.



Schema 13

6.2 Studien zur Bioabbaubarkeit*

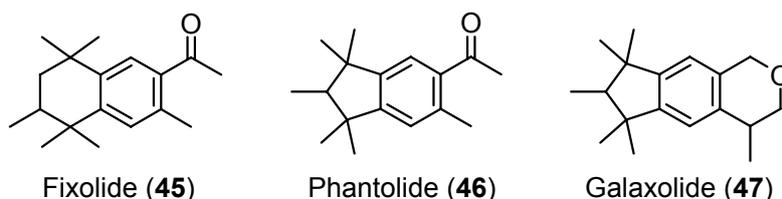
Neben der Vergrößerung des van der Waals-Volumens führt die Disila-Substitution von **16a–18a** aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Silicium auch zu einer Vergrößerung der Bindungspolaritäten und zu einem veränderten elektrostatischen Potential (siehe hierzu Kap. 9). Aus diesem Grund könnte man eine niedrigere Lipophilie und möglicherweise eine bessere Bioabbaubarkeit der Silicium-Verbindungen **16b–18b** erwarten, aber der ermittelte Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (P_{OW}), der für die C/Si-Paare **16a/16b**, **17a/17b** und **18a/18b** gemessen wurde, zeigte das Gegenteil. Aufgrund des vergrößerten molekularen Volumens zeigten alle untersuchten Silicium-Verbindungen eine höhere Lipophilie im Vergleich zu ihren Kohlenstoff-Analoga. Für Versalide (**16a**) wurde ein Wert von $\log P_{\text{OW}} = 5.7$ gemessen, währenddessen für Disila-versalide (**16b**) ein Wert von $\log P_{\text{OW}} > 6.0$ ermittelt wurde. Im Falle der C/Si-Analoga **17a** und **17b** erhöhte sich der Wert von $\log P_{\text{OW}} = 4.8$ (**17a**) auf $\log P_{\text{OW}} = 6.0$ (**17b**) und für die C/Si-Analoga **18a** und **18b** von $\log P_{\text{OW}} = 4.8$ (**18a**) auf $\log P_{\text{OW}} = 5.5$ (**18b**). Untersuchungen zur Bioabbaubarkeit der C/Si-Analoga zeigten, dass keine der Verbindungen über

* Die Bioabbaubarkeitsstudien und die Messungen der $\log P_{\text{OW}}$ -Werte wurden von Isabell Querbach, Givaudan Schweiz AG, Vernier, Schweiz, durchgeführt.

einen Zeitraum von 30 Tagen biologisch abbaubar war, denn es konnten keine Bioabbauprozesse über den biologischen Sauerstoff-Verbrauch beobachtet werden. Die Silicium-Verbindungen **16b–18b** müssen demnach ebenso wie ihre Kohlenstoff-Analoga **16a–18a** als „nicht biologisch abbaubar“ deklariert werden.

6.3 Olfaktorische Charakterisierung*

Um mehr Informationen über den Einfluss der Disila-Substitution von **16a–18a** auf die sensorischen Eigenschaften der Verbindungen zu erhalten, wurden die C/Si-Paare **16a/16b–18a/18b** olfaktorisch charakterisiert. Von den in dieser Studie getesteten Substanzen besitzt die Leitstruktur Versalide (**16a**) – mit ihrem typischen starken Moschus-Geruch, wie er charakteristisch für polycyclische Moschus-Riechstoffe wie Fixolide (**45**) und Phantolide (**46**) und für manche makrocyclische Moschus-Riechstoffe ist – den intensivsten Moschus-Geruch und den einzigen mit kommerziellem Potential. Zusätzlich zu der betonten Moschus-Note sind leicht holzige Akzente und ein fruchtig-frischer Unterton in Richtung Apfel kennzeichnend für **16a**. Disila-versalide (**16b**) besitzt ebenfalls einen Moschus-Geruch, der aber deutlich schwächer im Vergleich zu **16a** ist. Der Moschus-Charakter erinnert an den von Galaxolide (**47**), die Hauptgeruchsnote aber ist blumig-grün mit holzigen Fassetten; auch kalkartige Nuancen sind wahrnehmbar.



Der Übergang zu den *nor*-Strukturen **17a** (**17b**) und **18a** (**18b**) führt zu einer Abschwächung des Moschus-Charakters. Während **17a** immer noch ein blumig-holziger Moschus-Riechstoff, mit einer weichen, samtigen Tonalität und fruchtig-grüner Nuance ist, kann die Silicium-Verbindung **17b** kommerziell nicht mehr als Riechstoff eingesetzt werden, da der Geruch nicht mehr stark genug ausgeprägt ist. Er ist schwächer und viel weniger moschusartig als der von **16a**, **16b** und **17a** und erzeugt nur eine leichte moschusartige Impression mit animalischer Sensualität, begleitet von uncharakteristischen grünen und holzig-erdigen Aspekten. Die Abwesenheit des Alkyl-Substituenten am Kohlenstoff-Atom C-3 der 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe führt zu einem

* Die olfaktorische Charakterisierung der Substanzen erfolgten durch Dr. P. Kraft und A. E. Alchenberger, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz.

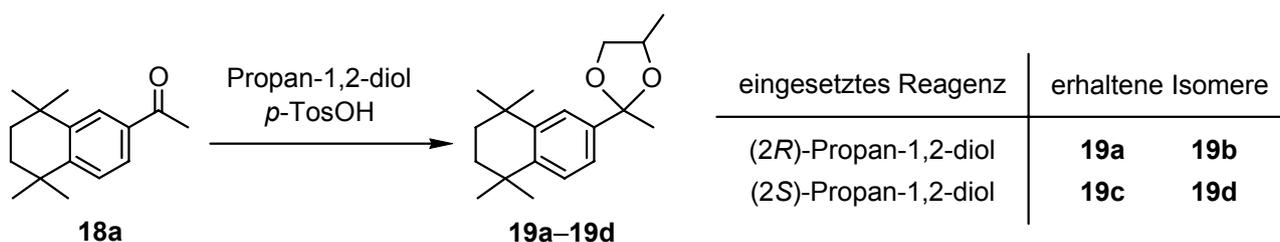
vollständigem Verlust des Moschus-Geruchs bei Verbindung **18a**, die nur einen leicht blumigen Geruch mit holzigen und fruchtigen Eindrücken und wässrig-grünen Aspekten entwickelt. Während das entsprechende Disila-Analogon **18b** wiederum schwächer als **18a** ist, sind hier moschusartige Fassetten noch klar erkennbar. Obwohl schwach, besitzt **18b** einen fruchtig-moschusartigen, Brombeeren-ähnlichen Geruch, der blumig-grüne Untertöne aufweist, die an Maiglöckchen erinnern. Zusammenfassend wurde folgende Reihenfolge für die Stärke des Moschus-Charakters ermittelt: **16a** >> **17a** >> **16b** > **17b** > **18b** > **18a**. Bezüglich der Intensität des Geruches wurde folgende Reihenfolge beobachtet: **16a** >> **17a** > **18a** > **16b** >> **17b** > **18b**. Durch den zweifachen C/Si-Austausch wurden somit die olfaktorischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Mutter-Substanzen **16a–18a** signifikant verändert, wobei nur im Falle von Verbindung **18b** eine positive Veränderung im Sinne der Stärke des Moschus-Charakters gegenüber ihrer Kohlenstoff-Muttersubstanz beobachtet wurde.

7 Disila-okoumal – ein siliciumhaltiges Analogon des Ambra-Riechstoffs Okoumal

7.1 Synthesen

7.1.1 Darstellung von Okoumal (19)

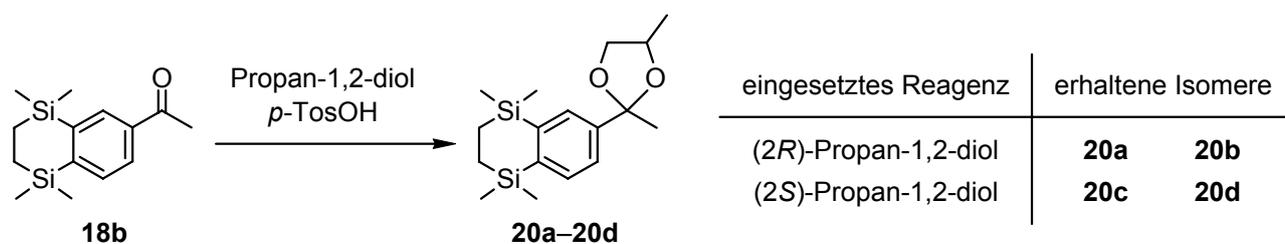
Ein Gemisch aus (2*R*,4*R*)- und (2*S*,4*R*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (**19a** und **19b**; Mol-Verhältnis ca. 6:4) wurde gemäß Schema 14 durch Umsetzung von **18a** mit (2*R*)-Propan-1,2-diol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure in 75%iger Ausbeute erhalten. In einer analogen Reaktion wurde ein Gemisch der (2*R*,4*S*)- und (2*S*,4*S*)-Isomere (**19c** und **19d**; Mol-Verhältnis ca. 4:6) erhalten (Ausbeute 71%), wobei (2*S*)- anstelle von (2*R*)-Propan-1,2-diol als Reagenz verwendet wurde. Die Trennung der so erhaltenen Diastereomerenpaare **19a/19b** und **19c/19d** erfolgte im Anschluss durch Säulenchromatographie an Kieselgel.



Schema 14

7.1.2 Darstellung von Disila-okoumal (20)

Ein Gemisch aus (2*R*,4*R*)- und (2*S*,4*R*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (**20a** und **20b**; Mol-Verhältnis ca. 6:4) wurde gemäß Schema 15 durch Umsetzung von **18b** mit (2*R*)-Propan-1,2-diol in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure in 64%iger Ausbeute erhalten. In einer analogen Reaktion wurde ein Gemisch der (2*R*,4*S*)- und (2*S*,4*S*)-Isomere (**20c** und **20d**; Mol-Verhältnis ca. 4:6) in einer Ausbeute von 61% erhalten, wobei (2*S*)- anstelle von (2*R*)-Propan-1,2-diol als Reagenz verwendet wurde. Die Trennung der so erhaltenen Diastereomerenpaare **20a/20b** und **20c/20d** erfolgte im Anschluss durch Säulenchromatographie an Kieselgel.



Schema 15

7.2 NMR-Experimente

7.2.1 Bestimmung der absoluten Konfigurationen

Die absoluten Konfigurationen der Verbindungen **20a–20d** wurden durch $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Experimente ermittelt, was durch die Tatsache ermöglicht wurde, dass die absolute Konfiguration des jeweils eingesetzten 1,2-Propandiols bekannt war. In diesen Experimenten wurden die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Wechselwirkungen der $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ - und der $\text{CC}(\text{O})_2\text{CH}_3$ -Protonen durch den Raum untersucht (Lösungsmittel, C_6D_6). Im Falle von **20b** und **20c** wurden intensive $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kreuzsignale beobachtet, wohingegen diese Signale im Falle von **20a** und **20d** deutlich schwächer waren. Die Ergebnisse dieser NMR-Experimente stimmten mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen überein (siehe Kapitel 10.7–10.10). Somit zeigte diese Methode eine hohe Verlässlichkeit und wurde aus diesem Grund auch zur Bestimmung der absoluten Konfigurationen der Kohlenstoff-Analoga **19a–19d** verwendet, die nicht mittels Kristallstrukturanalysen untersucht werden konnten.

7.2.2 Bestimmung der Enantiomerenreinheiten

Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheiten der Verbindungen **19a–19d** und **20a–20d** wurde eine spezielle Analytik benötigt, die es ermöglichte, die Verhältnisse der Enantiomerenpaare zu quantifizieren. Hierzu wurde die ^1H -NMR-Spektroskopie in Verbindung mit dem Einsatz eines einantiomerenreinen chiralen Solvationsreagenzes genutzt. Durch die Zugabe des Solvationsreagenzes kommt es zur Bildung diastereomerer Assoziate zwischen den Enantiomeren und dem chiralen Hilfsreagenz, deren Verhältnis anschließend NMR-spektroskopisch durch Integration geeigneter Resonanzsignale quantifiziert werden kann [23].



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

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen der Kohlenstoff-Verbindungen **19a–19d** erfolgten in Gegenwart von 8 Mol-Äquivalenten (*R*)-(-)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol [(*R*)-TFAE („*Pirkels Alkohol*“)] als chiraalem Solvatationsreagenz in CDCl_3 als Lösungsmittel. Im Falle der Silicium-Verbindungen **20a–20d** wurden die NMR-Experimente in Gegenwart von 7 Mol-Äquivalenten (*R*)-TFAE durchgeführt. In Abbildung 5 wird an dem racemischen Gemisch der Verbindungen **20b/20c** [24] exemplarisch gezeigt, dass die Signale der $\text{OCH}_Y(\text{C}(\text{H}_A)_3)\text{CH}_M\text{H}_X\text{O}$ -Gruppen der beiden Enantiomere in den ^1H -NMR-Spektren klar voneinander unterschieden werden konnten und ihr Verhältnis durch Integration der charakteristischen Resonanzsignale bestimmt werden konnte. Nach dieser Methode wurde die Enantiomerenreinheit von **20b** und **20c** auf $\geq 99\%$ ee bestimmt. Dieser Wert wurde auch bei der Bestimmung der Enantiomerenreinheiten der Verbindungen **20a**, **20d** und **19a–19d** ermittelt.

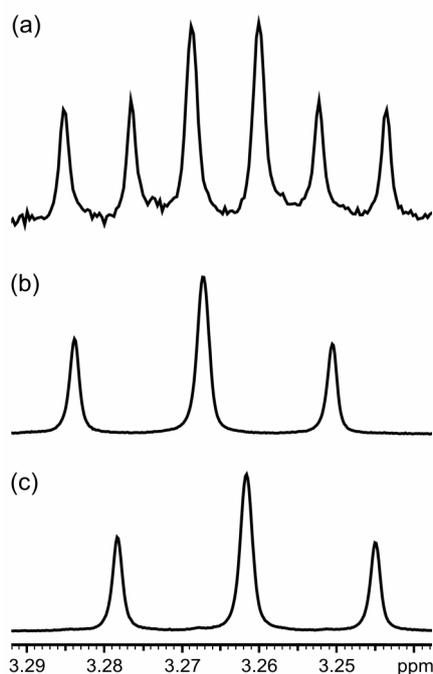
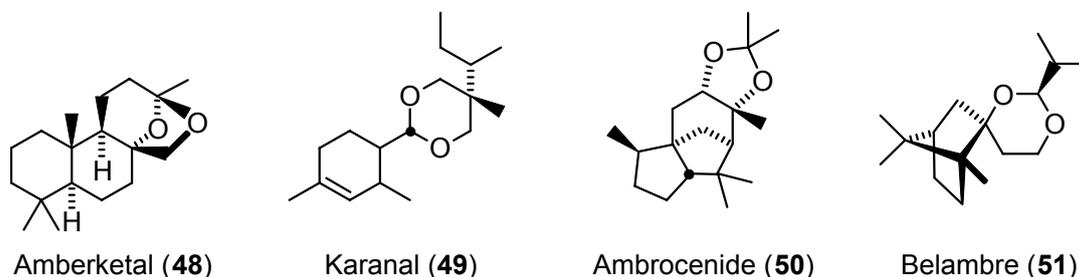


Abb. 5: ^1H -NMR-spektroskopische Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses **20b/20c** mit (*R*)-TFAE als Solvatationsreagenz [Molverhältnis **20b/20c**:(*R*)-TFAE = 1:7; Lösungsmittel CDCl_3 ; Messfrequenz 500.1 MHz; 23 °C]. Aufspaltung der Resonanzsignale für die $\text{OCH}_Y(\text{C}(\text{H}_A)_3)\text{CH}_M\text{H}_X\text{O}$ -Gruppe in Gegenwart von (*R*)-TFAE für a) das Racemat **20b/20c**, b) **20b** und c) **20c**.

7.3 Olfaktorische Charakterisierung*

Alle getesteten Verbindungen gehören, unabhängig von ihrer Stereochemie zur Okoumal-Karanal-Familie. Die Geruchseigenschaften werden demnach nicht sehr von der Stereochemie und von der Ab- bzw. Anwesenheit der Silicium-Atome beeinflusst, jedoch aber die Geruchsschwellenwerte. Das *like*-konfigurierte (2*R*,4*R*)-Okoumal-Enantiomer **19a** erwies sich als der am stärksten nach Ambra duftende Riechstoff der Serien **19a–19d** und **20a–20d**. Er besitzt einen starken, ausgeprägten Ambra-Geruch, der für Okoumal (**19**) charakteristisch ist (weitere typische Ambra-Riechstoffe sind z.B. Amberketal (**48**) [25], Karanal (**49**) [14], Ambrocenide (**50**) [26] oder Belambre (**51**) [27]). Der Geruchsschwellenwert von **19a** wurde mittels GC-Olfaktometrie auf $0.40 (\pm 0.14) \text{ ng l}^{-1}$ Luft [28] bestimmt. Das zweitstärkste Okoumal-Isomer war das (2*R*,4*S*)-konfigurierte Enantiomer **19c**, mit einem Geruchsschwellenwert von $0.54 (\pm 0.52) \text{ ng l}^{-1}$ Luft. Für das *like*-konfigurierte (2*S*,4*S*)-Isomer **19d** wurde ein Wert von $2.0 (\pm 0.72) \text{ ng l}^{-1}$ Luft ermittelt, während das *unlike*-konfigurierte (2*S*,4*R*)-Isomer **19b** mit $12.5 (\pm 0.0) \text{ ng l}^{-1}$ Luft den höchsten Geruchsschwellenwert aller Testverbindungen besaß. Die für die Okoumal-Enantiomere **19a–19d** ermittelten Geruchsschwellenwerte bestätigten 1996 intern erhobene Daten von Givaudan [29]. Somit zeigte sich, dass die Konfiguration am Stereozentrum C-2 einen wesentlich größeren Einfluss auf die Geruchsintensität besitzt als die des Stereozentrums C-4, was durchaus verständlich ist, wenn das Sauerstoff-Atom O-3 die osmophore Gruppe ist, die an die Rezeptoren bindet. Die (*R*)-Konfiguration an C-2 erwies sich somit als entscheidender als die *like*- oder *unlike*-Stereochemie. Diese Resultate stehen im Einklang mit den Ergebnissen der Studien von Gonzenbach et al. [13b], in denen der Geruch der racemischen Mischung der *like*-Isomere **19a/19d** als stärker im Vergleich zu dem der racemischen Mischung der *unlike*-Isomere **19b/19c** beschrieben wird.



In Bezug auf die Geruchsschwellenwerte waren die (2*R*)-Disila-okoumal-Isomere **20a** und **20c** mit einem Wert von $0.31 (\pm 0.14) \text{ ng l}^{-1}$ Luft die stärksten Ambra-Riechstoffe der getesteten

* Die olfaktorische Charakterisierung der Substanzen erfolgten durch Dr. P. Kraft und A. E. Alchenberger, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz.

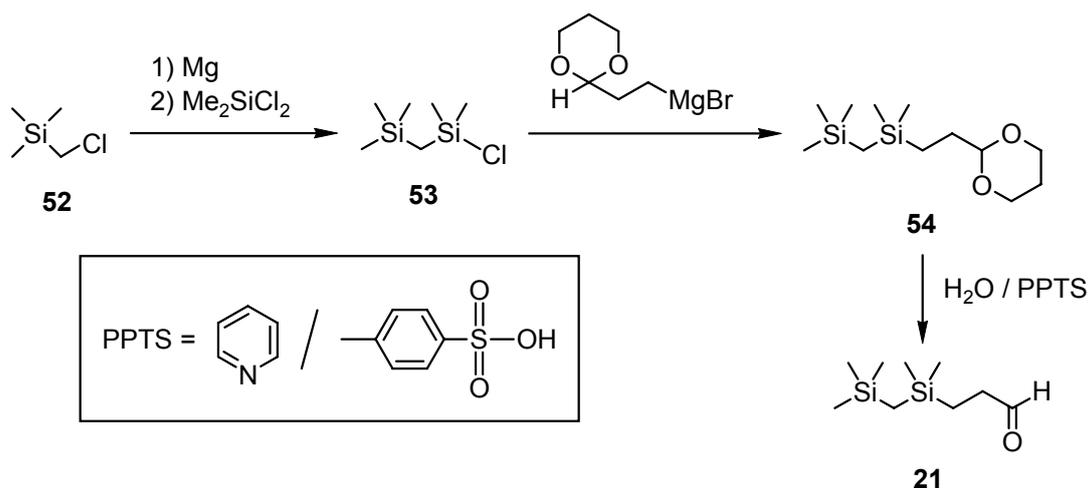
Verbindungen. Wie aus den Standardabweichungen der Geruchsschwellenwerte ersichtlich ist, sind die absoluten Werte von **20a** und **20c** und der Wert des stärksten Okoumal-Isomers **19a** sehr ähnlich. Die Verbindungen **20a** und **20c** können dennoch als etwas intensiver gewertet werden, da die gleichen Probanden diese Untersuchungen durchführten und demnach der Vergleich durchaus aussagekräftig ist. Man muss jedoch beachten, dass der Geruchsschwellenwert nur Aussagen über die Stärke der Rezeptorwechselwirkungen macht und nicht über den Dampfdruck. Mit einer molekularen Masse von 321 g mol^{-1} ist Disila-okoumal (**20**) nahe an der Grenze zu 325 g mol^{-1} für den bis jetzt schwersten Riechstoff mit der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_3$ [30]. Da die Disila-okoumal-Isomere **20a** und **20d** auf dem Riechstreifen klar schwächer waren als die Okoumal-Isomere **19a** und **19d**, können die niedrigeren Geruchsschwellenwerte nicht darüber hinwegtäuschen, dass die beiden Verbindungen einen geringeren Dampfdruck besitzen. Der niedrige Dampfdruck hat die stärksten Auswirkungen auf die (2*S*)-konfigurierten Disila-okoumal-Enantiomere **20b** und **20d**, welche auf dem Riechstreifen sehr schwach bis geruchlos waren, mit einem schwachen holzig-ambraartigen Geruch, der an das kommerziell erhältliche Okoumal erinnert [Geruchsschwellenwerte: $6.8 (\pm 4.3) \text{ ng l}^{-1} \text{ Luft}$ (**20b**), $6.3 (\pm 10.5) \text{ ng l}^{-1} \text{ Luft}$ (**20d**)]. Somit leiden die Geruchseigenschaften von Disila-okoumal (**20**) nur unter dem niedrigeren Dampfdruck, während die Wechselwirkung der (2*R*)-konfigurierten Enantiomere **20a** und **20c** mit den olfaktorischen Rezeptoren, wenn man es aus der Sicht der Geruchsschwellenwerte betrachtet, sogar etwas besser im Vergleich zu den besten (2*R*)-konfigurierten Kohlenstoff-Analoga **19a** und **19c** sind.

8 Neuartige acyclische siliciumhaltige Riechstoffe

8.1 Synthesen

8.1.1 Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilaheptan-1-al (**21**)

4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilaheptan-1-al (**21**) wurde ausgehend von (Chlormethyl)trimethylsilan (**52**) in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 16 dargestellt. Reaktion von **52** mit Magnesium ergab ein Grignard-Reagenz, durch dessen Umsetzung mit Dichlordimethylsilan 2-Chlor-2,4,4-trimethyl-2,4-disilapentan (**53**) (Ausbeute 82%) erhalten wurde. Anschließende Reaktion von **53** mit 2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethylmagnesiumbromid (*in situ* hergestellt durch Umsetzung von Magnesium mit 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan) lieferte in 60%iger Ausbeute 2-(3,3,5,5-Tetramethyl-3,5-disila-1-hexyl)-1,3-dioxan (**54**), welches durch Hydrolyse in Gegenwart von Pyridinium-(4-methylbenzolsulfonat) (PPTS) Verbindung **21** ergab (Ausbeute 74%).

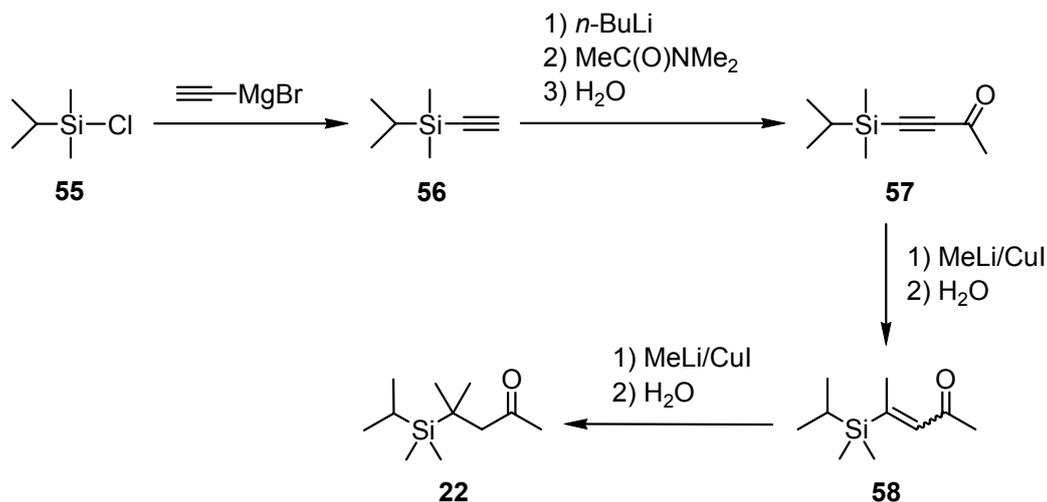


Schema 16

8.1.2 Darstellung von 4,4,5,5,6-Pentamethyl-5-silaheptan-2-on (**22**)

4,4,5,5,6-Pentamethyl-5-silaheptan-2-on (**22**) wurde ausgehend von Chlor(isopropyl)dimethylsilan (**55**) in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 17 dargestellt. Reaktion von **55** mit Ethynylmagnesiumbromid ergab zunächst 3,3,4-Trimethyl-3-silapent-1-in (**56**) (Ausbeute 55%), welches nach Reaktion mit *n*-Butyllithium, gefolgt von der Umsetzung des entstandenen Lithium-Reagenzes mit *N,N*-Dimethylacetamid, in 74%iger Ausbeute 4,4,5-Trimethyl-5-silahept-3-in-2-on

(**57**) ergab. Die weitere Umsetzung von **57** mit einem Cuprat (*in situ* hergestellt durch Umsetzung von Kupfer(I)iodid mit Methyllithium) und anschließende Hydrolyse ergab 4,5,5,6-Tetramethyl-5-silahept-3-en-2-on (**58**) (Ausbeute ca. 72%; Isomerenmisch), welches wiederum mit einem Cuprat (*in situ* hergestellt durch Umsetzung von Kupfer(I)iodid mit Methyllithium) zur Reaktion gebracht wurde. Nachfolgende Hydrolyse ergab dann in 28%iger Ausbeute Verbindung **22**.

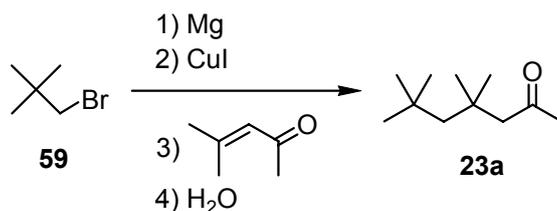


Schema 17

8.1.3 Potentielle siliciumhaltige Riechstoffe mit einem Mono- bzw. Disilaheptan-2-on-Grundgerüst

8.1.3.1 Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethylheptan-2-on (**23a**)

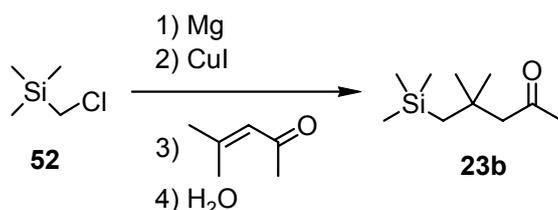
4,4,6,6-Tetramethylheptan-2-on (**23a**) wurde ausgehend von 1-Brom-2,2-dimethylpropan (**59**) gemäß Schema 18 dargestellt. Dazu wurde durch Umsetzung von **59** mit Magnesium und Kupfer(I)iodid ein Cuprat generiert, welches nach Reaktion mit 4-Methylpent-3-en-2-on und anschließender Hydrolyse in 63%iger Ausbeute Verbindung **23a** ergab.



Schema 18

8.1.3.2 Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-6-silaheptan-2-on (**23b**)

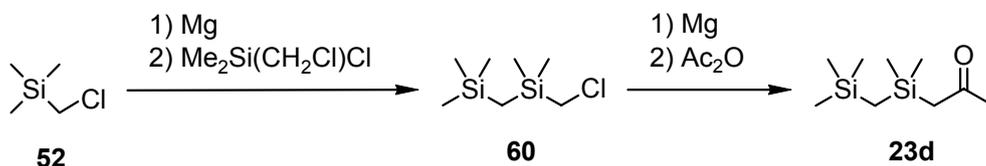
4,4,6,6-Tetramethyl-6-silaheptan-2-on (**23b**) wurde ausgehend von **52** gemäß Schema 19 dargestellt. Dazu wurde durch Umsetzung von **52** mit Magnesium und Kupfer(I)iodid ein Cuprat generiert, welches nach Reaktion mit 4-Methylpent-3-en-2-on und anschließender Hydrolyse in 65%iger Ausbeute Verbindung **23b** ergab.



Schema 19

8.1.3.3 Darstellung von 4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilaheptan-2-on (**23d**)

4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilaheptan-2-on (**23d**) wurde ausgehend von **52** in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 20 dargestellt. Zunächst wurde durch Reaktion von **52** mit Magnesium ein Grignard-Reagenz gebildet, durch dessen Umsetzung mit Chlor(chlormethyl)dimethylsilan in 82%iger Ausbeute 1-Chlor-2,2,4,4-tetramethyl-2,4-disilapentan (**60**) erhalten wurde. Die Reaktion von **60** mit Magnesium führte zu einem Grignard-Reagenz, welches mit Essigsäureanhydrid in 83%iger Ausbeute zu Verbindung **23d** umgesetzt wurde.



Schema 20

Die besondere Herausforderung bei der zunächst trivial erscheinenden Synthese von **23d** lag in der Isolierung des olfaktorisch reinen Produktes. Verbindungen **23a** und **23b** konnten mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt werden, wohingegen Verbindung **23d** sich in

Gegenwart von Kieselgel oder Aluminiumoxid zersetzte und sich somit eine säulenchromatographische Reinigung als nicht geeignet herausstellte. Es gelang jedoch durch intensive Optimierung der Reaktionsführung, Verbindung **23d** nach einfacher Vakuum-Destillation olfaktorisch rein zu erhalten.

8.2 Olfaktorische Charakterisierung der Verbindungen **21** und **22***

Die Verbindung **21** besitzt einen süßen, herblich-grünen Geruch, der an frisch geschnittenes Gras erinnert, mit einem fetten, blumigen Hintergrund. Im Gegensatz dazu besitzt die Verbindung **22** einen interessanten holzigen Duft, mit angenehmen blumigen, grünen-fruchtigen Nuancen und erdigen-ambraartigen Akzenten.

8.3 Olfaktorische Charakterisierung und Bestimmung der Dampfdrücke der Verbindungen **23a–23d*****

Die hohen Dampfdrücke der Verbindungen **23a–23d** waren eine Voraussetzung für ihre mögliche Verwendung als holzig-ambraartige Riechstoffe in der Parfümerie. Die gemessenen Dampfdrücke P wurden mittels quantitativer Headspace-Analyse (Dampfraum-Analyse) [31,32] bestimmt, und alle waren größer als 10 Pa, mit einer entsprechenden Headspace-Konzentration am Sättigungspunkt (HSS ; engl.: headspace concentraion at saturation) von $>1 \text{ mg l}^{-1}$ (Tabelle 1). Wie erwartet, erwies sich die Kohlenstoff-Muttersubstanz **23a** mit der niedrigsten molekularen Masse als der flüchtigste Riechstoff (P , 47 Pa) unter den Verbindungen **23a–23d**. Dessen Disila-Analogon **23d**, welches die größte molekulare Masse besitzt, erwies sich als die am wenigsten flüchtige Verbindung (P , 13 Pa). Erstaunlicherweise unterschieden sich die Dampfdrücke der Verbindungen **23b** und **23c**, die die gleiche molekulare Masse besitzen, signifikant, denn der Dampfdruck des 6-Sila-Analogons **23b** (P , 37 Pa) war nahezu zweimal so hoch wie der des 4-Sila-Analogons **23c** (P , 21 Pa). Dieser Effekt könnte durch den unterschiedlichen Charakter der Carbonyl-Gruppe des 4-Sila-Analogons **23c** erklärt werden, der ebenso die hohe Reaktivität und die daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der chromatographischen Reinigung der Verbindungen **23c** und **23d** erklären könnte.

* Die olfaktorische Charakterisierung der Substanzen erfolgten durch Dr. P. Kraft und A. E. Alchenberger, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz.

** Die Headspace-Analysen zur Bestimmung der Dampfdrücke und die Bestimmung der Geruchsschwellenwerte erfolgten durch Dr. P. Kraft und H. Koch, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz.

Tab. 1. Vergleich der olfaktorischen und physikalischen Daten der Verbindungen **23a–23d**.

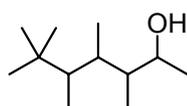
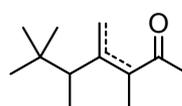
	23a	23b	23c	23d
GC-Geruchs-Schwellenwert (<i>GTH</i>) [ng l^{-1}]	65	25	10	5
Headspace-Konzentration am	3.2	2.8	1.6	1.1
Sättigungspunkt (<i>HSS</i>) [mg l^{-1}]				
Relative molekulare Masse (M_R) [g mol^{-1}]	170.30	186.37	186.37	202.44
Dampfdruck (<i>P</i>) [Pa]	47	37	21	13
Geruchswert (<i>OV</i>)	49 230	112 000	160 000	220 000

Der unterschiedliche Charakter der Carbonyl-Funktionen der C–CH₂C(O)Me- und Si–CH₂C(O)Me-Gruppen wird durch die Banden der C=O-Streckschwingung in den IR-Spektren (**23a**, $\tilde{\nu} = 1719\text{cm}^{-1}$; **23b**, $\tilde{\nu} = 1718\text{ cm}^{-1}$; **23c**, $\tilde{\nu} = 1692\text{ cm}^{-1}$; **23d**, $\tilde{\nu} = 1692\text{ cm}^{-1}$) und durch die chemischen Verschiebungen der ¹³C-Signale der Carbonyl-Gruppe in den ¹³C-NMR-Spektren (**23a**, $\delta = 206.2\text{ ppm}$; **23b**, $\delta = 206.2\text{ ppm}$; **23c**, $\delta = 204.4\text{ ppm}$; **23d**, $\delta = 204.4\text{ ppm}$) widerspiegelt. Die Reihenfolge der Dampfdrücke der Verbindungen **23a–23d** entspricht auch der Reihenfolge der GC-Retentionszeiten, die auf einer Kapillarsäule gemessen wurden (**23a**, $t_r = 5.4\text{ min}$; **23b**, $t_r = 5.5\text{ min}$; **23c**, $t_r = 5.8\text{ min}$; **23d**, $t_r = 6.0\text{ min}$).

Verbindung **23a** besitzt einen natürlichen und kräftigen süßen, holzig-ambraartigen Geruch, dessen Tonalität eher Kohinool (**61**, holzig-ambraartig, blumig, erdig) als Koavone (**62**, holzig-ambraartig, veilchenartig, campherartig) entspricht, obwohl campherartige aromatische Aspekte vorhanden waren, die von fruchtigen Nuancen in der Richtung von Aprikosen begleitet wurden. Der Geruch des 6-Sila-Analogons **23b** ist schwächer, ansonsten aber dem von **23a** sehr ähnlich. Er besitzt ebenfalls eine süße, holzig-ambraartige Note, die an Kohinool (**61**) erinnert, mit einem leicht fettigen Unterton und etwas stärker betonten campherartigen Facetten. Der Hauptcharakter des 4-Sila-Analogons **23c** ist süß, holzig-ambraartig und Kohinool-ähnlich und wird neben dem deutlichen campherartig-erdigen Charakter von agrestisch-aromatischen und animalischen Facetten begleitet. Im Falle des 4,6-Disila-Analogons **23d** dominiert das campherartige Geruchsprofil, welches von grünen fruchtigen Facetten und einem sauren, schweiß- und buttersäureartigen Unterton begleitet wird, wobei kein holzig-ambraartiger Unterton mehr zu erkennen war. Der holzig-ambraartige Geruch nimmt demnach in der Reihe **23a** > **23b** > **23c** > **23d** ab und wird stufenweise durch eine campherartig-erdige Tonalität ersetzt, wobei das 4-Sila-Analogon **23c** den Wendepunkt darstellt. Im Hinblick auf die Dampfdrücke wurde folgende Reihenfolge beobachtet: **23a** > **23b** > **23c** > **23d**. Diese Ergebnisse beziehen sich auf die Konzentration der Verbindungen in

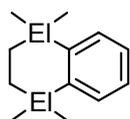
der Gasphase, die dem Rezeptor bereitgestellt wird; sie stehen allerdings nicht im Zusammenhang mit der Affinität der Verbindungen zu den Rezeptoren. Die Affinität spiegelt sich in den Geruchsschwellenwerten wider, die mittels GC-Olfaktometrie bestimmt wurden. Der niedrigste Geruchsschwellenwert (*GTH*; engl.: GC threshold) wurde für das campherartig-erdige 4,6-Disila-Analogon **23d** ermittelt (*GTH*, 5 ng l⁻¹ Luft). Hinsichtlich der holzig-erdigen Riechstoffe besaß das 4-Sila-Analogon **23c** den geringsten Geruchsschwellenwert (*GTH*, 10 ng l⁻¹ Luft). Für die Verbindungen **23b** und **23a** wurden Werte von 25 ng l⁻¹ Luft bzw. 65 ng l⁻¹ Luft gemessen, was erkennen ließ, dass die flüchtigste Verbindung **23a** die geringste Affinität zu den olfaktorischen Rezeptoren besaß.

Die effektive Geruchsintensität eines Riechstoffes ist abhängig von dessen Dampfdruck und dessen Geruchsschwellenwert, die in diesem Fall allerdings gegensätzliche Trends zeigen. Die Geruchsintensitäten können am besten über die sog. „Geruchs-Werte“ (*OV*, engl.: odor values) verglichen werden, die auch als „Aroma-Werte“ (engl.: aroma values) oder „Geruchseinheitsnummern“ (engl.: odor unit numbers) bekannt sind und die als der Quotient aus Headspace-Konzentration am Sättigungspunkt (*HSS*) und der Konzentration der Geruchsschwelle (*GTH*) definiert sind. Die „Geruchs-Werte“ sind in Tabelle 1 aufgeführt und zeigen, dass die Geruchsschwellenwerte im Vergleich zu den Dampfdrücken den entscheidenden Einfluss auf die Geruchsintensität ausüben, für die sich somit folgende Reihenfolge ergab: **23d** > **23c** > **23b** > **23a**.

Kohinool (**61**)Koavone (**62**)

9 Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen*

Die Strukturoptimierungen der C/Si-Analoga **40a** und **40b** wurden mittels quantenchemischen Methoden auf dem RI-MP2-Niveau [33] unter Verwendung eines TZP-Basissatzes (mit einer TZVP-Auxiliar-Basis zur Darstellung der Ladungsdichte) [34] durchgeführt.



El = C: **40a**

El = Si: **40b**

Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm TURBOMOLE [35]. Die Strukturen der berechneten Energieminima sind mit Angabe ausgewählter Bindungslängen und Torsionswinkel in Abbildung 6 gezeigt. Durch die unterschiedlichen kovalenten Radien des Kohlenstoff- und Silicium-Atoms unterscheiden sich die C/Si-Analoga in ihrer Form und Größe. Dies ist in Abbildung 7 durch Überlagerung der berechneten Strukturen von **40a** und **40b** veranschaulicht.

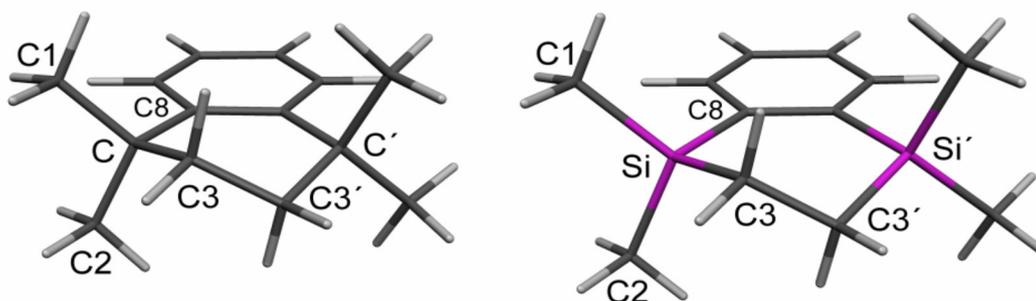


Abb. 6: Berechnete Strukturen der Modellsysteme **40a** (links) und **40b** (rechts) (beide besitzen C_2 -Symmetrie). Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel und Torsionswinkel (°): **40a**, C–C1 1.532, C–C2 1.533, C–C3 1.529, C–C8 1.521, C...C' 3.065; C1–C–C2 108.8, C1–C–C3 107.4, C1–C–C8 110.8, C2–C–C3 110.2, C2–C–C8 109.3, C3–C–C8 110.3, C–C3–C3'–C' 64.5. **40b**, Si–C1 1.887, Si–C2 1.889, Si–C3 1.890, Si–C8 1.895, Si...Si' 3.516; C1–Si–C2 109.7, C1–Si–C3 110.5, C1–Si–C8 109.2, C2–Si–C3 109.9, C2–Si–C8 108.9, C3–Si–C8 108.6, Si–C3–C3'–Si' 66.6.

Um mehr Informationen über den Einfluss des C/Si-Austausches auf die Elektronendichte und das elektrostatische Potential zu erhalten, wurden diese mit dem Programm GAUSSIAN 98 (MP2/TZP-Niveau) [36] unter Verwendung der in den RI-MP2-Studien erhaltenen Konformations-Minima von **40a** und **40b** berechnet. Die elektrostatischen Potentiale (–0.135 au, +0.055 au) wurden auf die Isoflächen der Elektronendichten (0.02 au) abgebildet, wie in Abbildung 8 dargestellt. Die

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

Berechnungen zeigten, dass die zweifache Sila-Substitution von **40a** (\rightarrow **40b**) das elektrostatische Potential erheblich verändert. Dieser Einfluss kann prinzipiell Auswirkungen auf die biologischen Eigenschaften von C/Si-analogen Pharmaka (z.B. **10a/10b** und **11a/11b**) oder Riechstoffen (z.B. **16a/16b** und **17a/17b**) haben, die ein derartiges Tetrahydronaphthalin-, bzw. Disila-tetrahydronaphthalin-Gerüst besitzen.

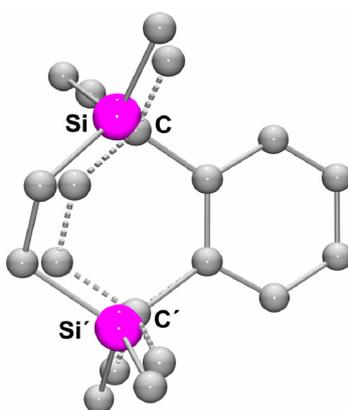


Abb. 7: Superposition der durch Energieoptimierung erhaltenen Strukturen von **40a** (gestrichelte Linien) und **40b** (durchgezogene Linien). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoff-Atome verzichtet.

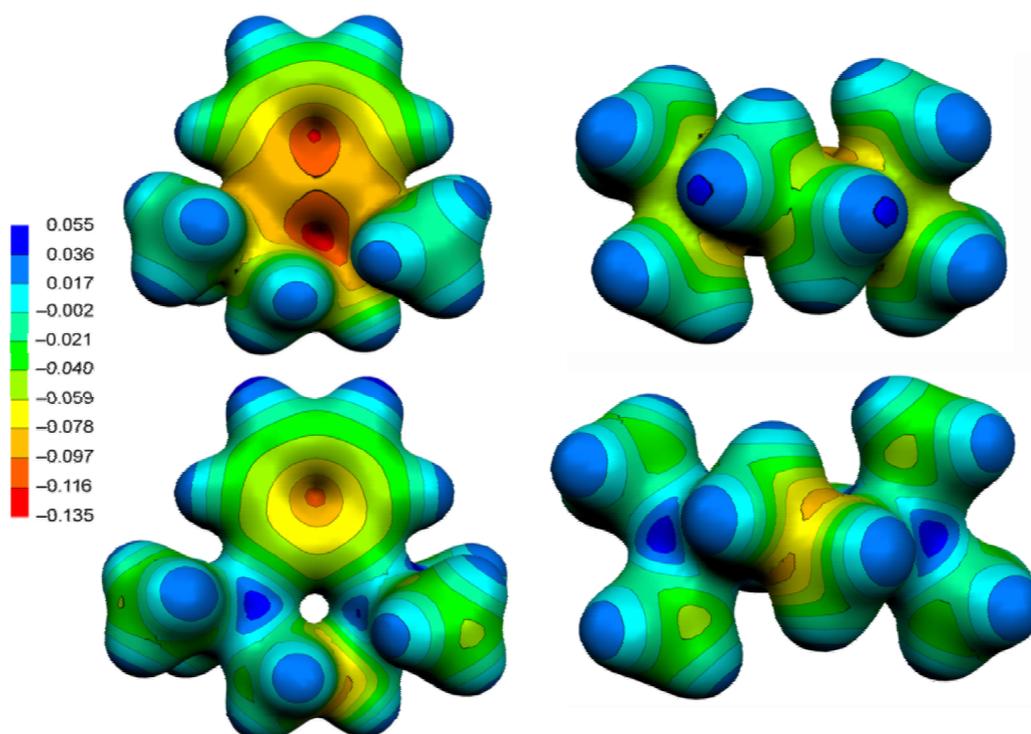


Abb. 8: Elektrostatische Potentiale (-0.135 au/ $+0.055$ au) abgebildet auf die berechneten Isoflächen der Elektronendichte (0.02 au) der berechneten Strukturen von **40a** (min. -0.135 au, max. $+0.038$ au; oben) und **40b** (min. -0.106 au, max. $+0.056$ au; unten). Links, Vogelperspektive auf das bicyclische Ringsystem; rechts, frontale Sicht auf die Me₂ElCH₂CH₂ElMe₂-Einheit (El = C, Si).

10 Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen*

Von den Verbindungen **8**, **9a**, **10b**, **11b**, **11b**·H₂N(CH₂)₃OH, **13** und **20a–20d** konnten für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Diese Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluoralkylether, ABCR) auf einem Glasfaden montiert und in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Messungen wurden an einem Stoe-IPDS-Diffraktometer [**8**, **9a**, **10b**, **11b**, **11b**·H₂N(CH₂)₃OH, **13** und **20a**; Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)] bzw. einem Diffraktometer des Typs KAPPA APEX II der Firma Bruker-Nonius [**20b**, **20c** und **20d**; Goebel-Spiegel, Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)] durchgeführt [37,38]. Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [39]. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Für die am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff-Atome wurde das Reitermodell verwendet. Bindungslängen und -winkel, die im Folgenden nicht ausführlich diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine weiteren Besonderheiten. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind jeweils in den Legenden der entsprechenden Strukturabbildungen enthalten. Die vollständigen Informationen zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen finden sich im Anhang.

10.1 Kristallstrukturanalyse von 5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)methyl]-2-furooesäure (**8**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **8** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **8** im Kristall ist in Abbildung 9 gezeigt.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 10 dargestellt. Die COOH-Gruppe von **8** agiert als Protonen-Donor und -Akzeptor, wodurch es zur Ausbildung eines zentrosymmetrischen Dimers kommt.

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

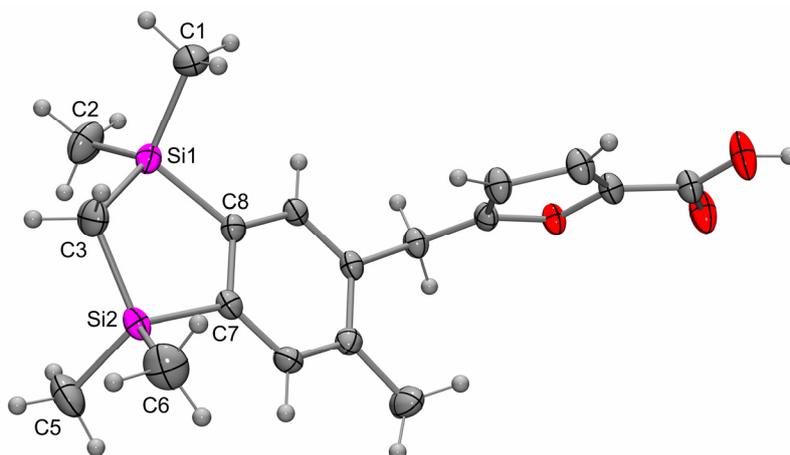


Abb. 9: Struktur von **8** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8670(16), Si1–C(2) 1.8670(18), Si1–C3 1.8692(15), Si1–C8 1.8837(14), Si2–C3 1.8762(17), Si2–C5 1.8568(18), Si2–C6 1.8681(17), Si2–C7 1.8903(13); Si1–C3–Si2 106.66(7), Si1–C8–C7 115.27(9), Si2–C7–C8 114.68(10), C1–Si1–C2 109.32(9), C1–Si1–C3 114.39(8), C1–Si1–C8 109.30(7), C2–Si1–C3 111.95(8), C2–Si1–C8 110.73(7), C3–Si1–C8 100.86(7), C3–Si2–C5 112.00(9), C3–Si2–C6 113.03(9), C3–Si2–C7 100.77(6), C5–Si2–C6 109.65(9), C5–Si2–C7 111.80(7), C6–Si2–C7 109.33(7).

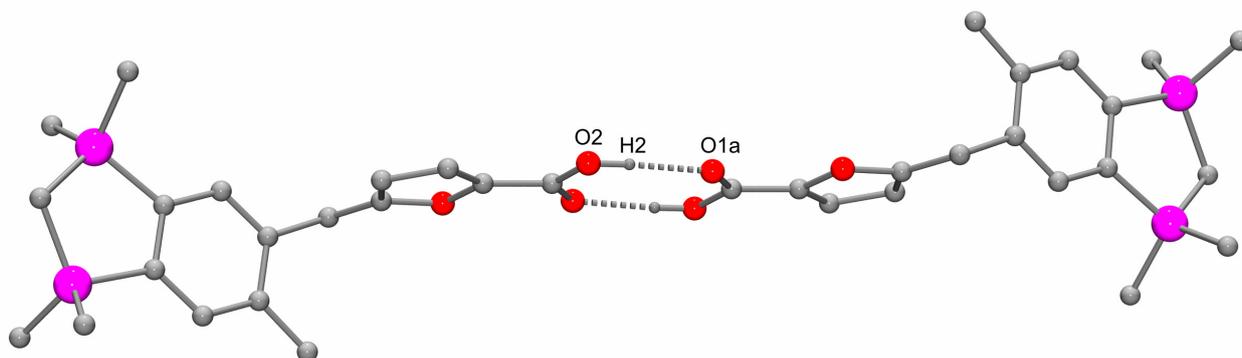


Abb. 10: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **8**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O2–H2 0.87(2), H2···O1a 1.75(2), O2···O1a 2.6231(17), O2–H2···O1a 175(2).

10.2 Kristallstrukturanalyse von 4-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)-ethenyl]benzoesäure (**9a**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **9a** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **9a** im Kristall ist in Abbildung 11 gezeigt.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 12 dargestellt. Die COOH-Gruppe von **9a** agiert als Protonen-Donor und -Akzeptor, wodurch es zur Ausbildung eines zentrosymmetrischen Dimers kommt.

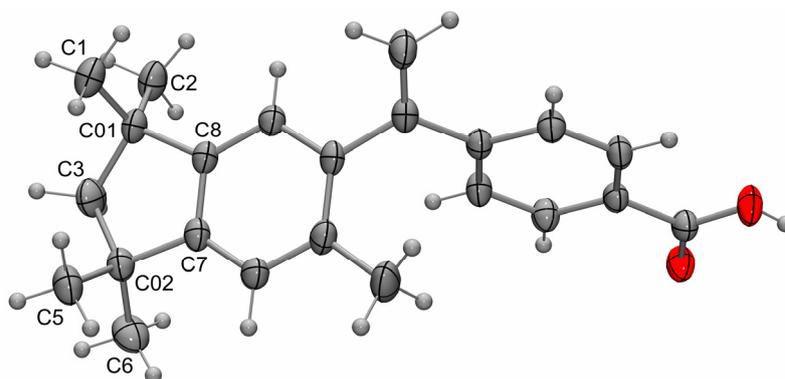


Abb. 11: Struktur von **9a** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C01–C1 1.535(2), C01–C2 1.532(2), C01–C3 1.555(2), C01–C8 1.5252(19), C02–C3 1.555(2), C02–C5 1.536(2), C02–C6 1.535(2), C02–C7 1.525(2); C01–C3–C02 108.71(12), C01–C8–C7 111.63(13), C02–C7–C8 112.18(12), C1–C01–C2 109.09(14), C1–C01–C3 112.25(14), C1–C01–C8 109.46(13), C2–C01–C3 111.68(14), C2–C01–C8 112.47(13), C3–C01–C8 101.76(12), C3–C02–C5 112.73(14), C3–C02–C6 111.35(14), C3–C02–C7 101.74(12), C5–C02–C6 108.77(14), C5–C02–C7 110.22(13), C6–C02–C7 111.95(14),

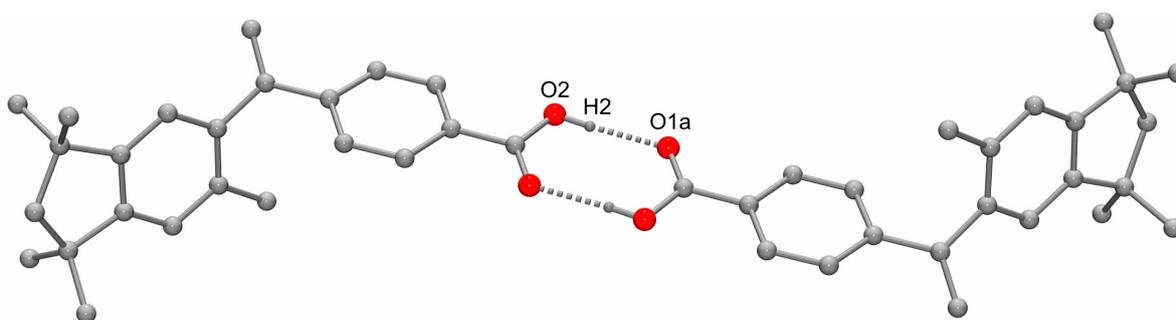


Abb. 12: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **9a**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O2–H2 0.84, H2···O1a 1.82, O2···O1a 2.6618(17), O2–H2···O1a 175.

10.3 Kristallstrukturanalyse von Disila-TTNPB (**10b**)

Aus einer Lösung von **10b** in Diethylether konnten bei 20 °C durch Eindiffundieren von *n*-Pentan über die Gasphase für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **10b** im Kristall ist in Abbildung 13 gezeigt. Der Kristall enthält 2 Moleküle (Molekül I und II) in der asymmetrischen Einheit. Der Unterschied zwischen den Molekülen I und II liegt in der Konformation des heterocyclischen Teils der 5,8-Disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe. Ein Vergleich der Torsionswinkel Si1–C3–C4–Si2a/Si2b [60.9(4)°/68.8(5)°; Molekül I] und Si31–C33–C34–Si32 [–67.4(3)°; Molekül II] belegt dies. Des Weiteren weist die Molekülstruktur von Molekül I eine

Fehlordnung eines der beiden Silicium-Atome auf, was auf eine gewisse konformative Flexibilität in dem heterocyclischen Ring hinweisen könnte.

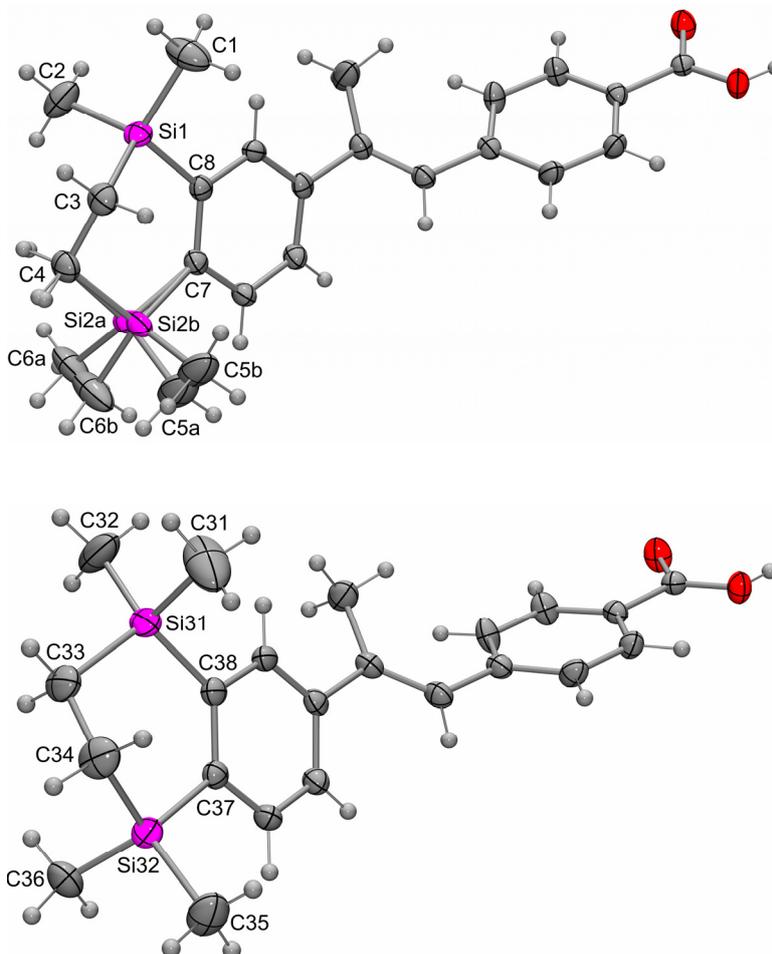


Abb. 13: Struktur von Molekül I (oben) und Molekül II (unten) im Kristall von **10b** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Molekül I, Si1–C1 1.873(3), Si1–C2 1.871(3), Si1–C3 1.876(3), Si1–C8 1.898(2), Si2a–C4 1.873(8), Si2a–C5a 1.864(10), Si2a–C6a 1.877(9), Si2a–C7 1.892(7), Si2b–C4 1.900(8), Si2b–C5b 1.864(10), Si2b–C6b 1.857(10), Si2b–C7 1.897(8), C3–C4 1.543(4), C7–C8 1.418(4); Si1–C3–C4 111.20(17), Si1–C8–C7 122.47(15), Si2a–C4–C3 115.9(3), Si2a–C7–C8 124.3(3), Si2b–C4–C3 110.3(4), Si2b–C7–C8 123.9(3), C1–Si1–C2 108.99(17), C1–Si1–C3 110.13(13), C1–Si1–C8 110.68(12), C2–Si1–C3 110.65(13), C2–Si1–C8 109.04(12), C3–Si1–C8 107.33(11), C4–Si2a–C5a 109.4(6), C4–Si2a–C6a 109.7(5), C4–Si2a–C7 109.9(4), C5a–Si2a–C6a 110.8(6), C5–Si2a–C7 106.9(5), C6a–Si2a–C7 110.1(5), C4–Si2b–C5b 108.2(6), C4–Si2b–C6b 110.2(6), C4–Si2b–C7 108.5(4), C5b–Si2b–C6b 110.4(7), C5b–Si2b–C7 108.6(6), C6b–Si2b–C7 110.8(6). — Molekül II, Si31–C31 1.869(4), Si31–C32 1.862(3), Si31–C33 1.866(3), Si31–C38 1.892(2), Si32–C34 1.879(3), Si32–C35 1.865(3), Si32–C36 1.867(3), Si32–C37 1.886(2), C33–C34 1.551(4), C37–C38 1.423(3); Si31–C33–C34 111.69(19), Si31–C38–C37 123.31(16), Si32–C34–C33 111.45(19), Si32–C37–C38 123.68(16), C31–Si31–C32 109.4(2), C31–Si31–C33 110.42(17), C31–Si31–C38 109.42(14), C32–Si31–C33 109.50(14), C32–Si31–C38 109.43(14), C33–Si31–C38 108.69(11), C34–Si32–C35 111.32(15), C34–Si32–C36 108.93(14), C34–Si32–C37 108.30(12), C35–Si32–C36 109.40(16), C35–Si32–C37 109.35(12), C36–Si32–C37 109.52(12).

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 14 dargestellt. Die COOH-Gruppe von **10b** agiert als Protonen-Donor und -Akzeptor, wodurch es zur Ausbildung eines zentrosymmetrischen Dimers kommt.

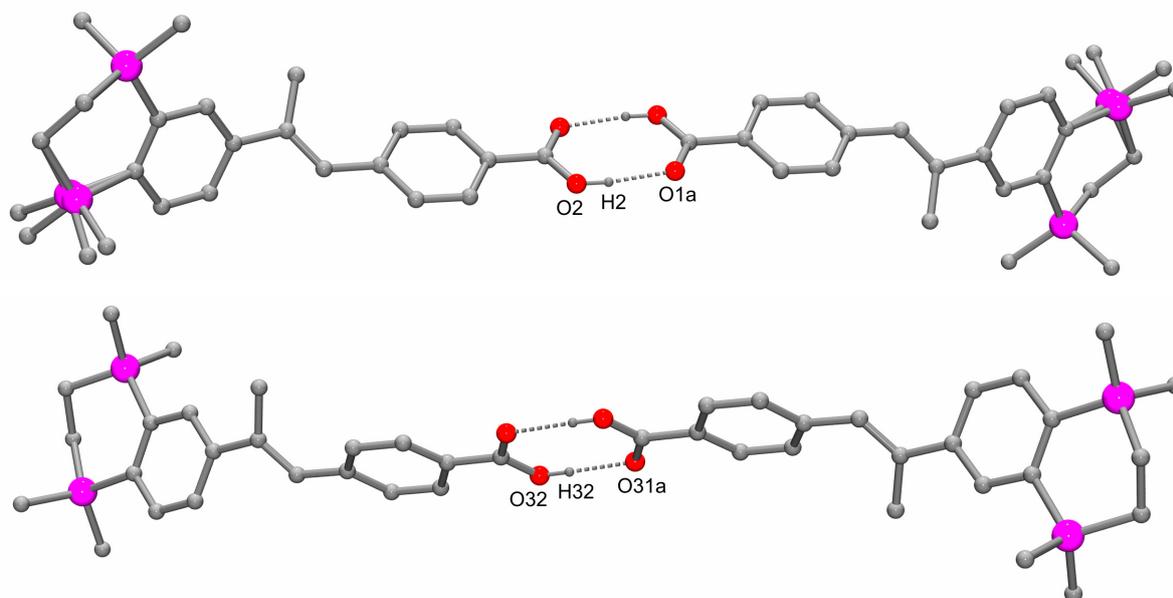


Abb. 14: Wasserstoffbrückenbindungssystem von Molekül I (oben) und Molekül II (unten) im Kristall von **10b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Molekül I, O2–H2 0.85(4), H2···O1a 1.76(4), O2···O1a 2.609(3), O2–H2···O1a 173(4). — Molekül II, O32–H32 0.85(6), H32···O31a 1.77(5), O32···O31a 2.612(3), O32–H32···O31a 173(8).

10.4 Kristallstrukturanalyse von Disila-3-methyl-TTNPB (**11b**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **11b** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **11b** im Kristall ist in Abbildung 15 gezeigt.

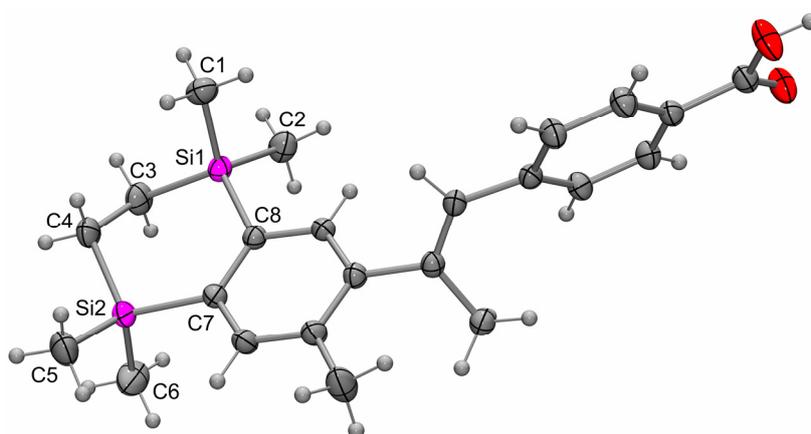


Abb. 15: Struktur von **11b** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.876(2), Si1–C2 1.870(2), Si1–C3 1.874(2), Si1–C8 1.883(2), Si2–C4 1.873(2), Si2–C5 1.868(2), Si2–C6 1.878(2), Si2–C7 1.8903(18), C3–C4 1.551(3), C7–C8 1.421(2); Si1–C3–C4 112.34(13), Si1–C8–C7 124.19(14), Si2–C4–C3 112.49(15), Si2–C7–C8 122.77(14), C1–Si1–C2 109.26(10), C1–Si1–C3 109.64(11), C1–Si1–C8 106.74(9), C2–Si1–C3 110.57(10), C2–Si1–C8 111.20(10), C3–Si1–C8 109.35(9), C4–Si2–C5 109.90(11), C4–Si2–C6 110.40(12), C4–Si2–C7 108.28(8), C5–Si2–C6 109.97(13), C5–Si2–C7 110.17(10), C6–Si2–C7 108.08(10).

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 16 dargestellt. Die COOH-Gruppe von **11b** agiert als Protonen-Donor und -Akzeptor, wodurch es zur Ausbildung eines zentrosymmetrischen Dimers kommt.

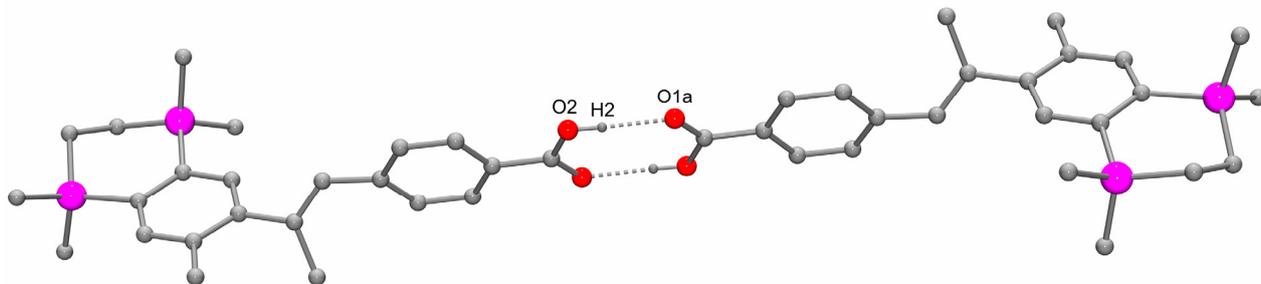


Abb. 16: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **11b**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O2–H2 0.84, H2···O1a 1.80, O2···O1a 2.639(2), O2–H2···O1a 171.

10.5 Kristallstrukturanalyse von (3-Hydroxypropyl)ammonium-(*E*)-4-[2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoat (**11b**·H₂N(CH₂)₃OH)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur des Carboxylat-Anions von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH im Kristall ist in Abbildung 17 gezeigt.

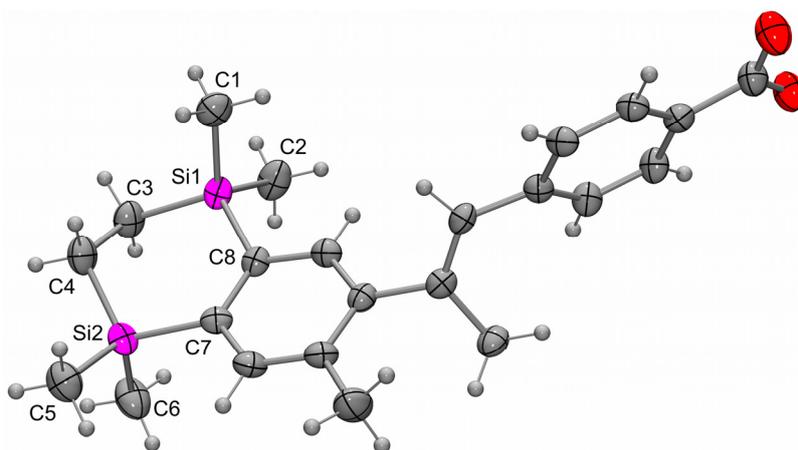


Abb. 17: Struktur des Carboxylat-Anions im Kristall von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.865(4), Si1–C2 1.869(4), Si1–C3 1.880(4), Si1–C8 1.888(4), Si2–C4 1.868(5), Si2–C5 1.876(4), Si2–C6 1.879(4), Si2–C7 1.885(4), C3–C4 1.556(5), C7–C8 1.426(5); Si1–C3–C4 113.9(3), Si1–C8–C7 124.8(3), Si2–C4–C3 111.5(3), Si2–C7–C8 121.6(3), C1–Si1–C2 108.7(2), C1–Si1–C3 111.2(2), C1–Si1–C8 106.60(17), C2–Si1–C3 109.53(19), C2–Si1–C8 111.11(18), C3–Si1–C8 109.69(17), C4–Si2–C5 109.2(2), C4–Si2–C6 110.5(2), C4–Si2–C7 108.15(17), C5–Si2–C6 110.7(2), C5–Si2–C7 111.13(17), C6–Si2–C7 107.12(19).

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 18 dargestellt. Die beiden Sauerstoff-Atome der Carboxylat-Gruppe von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH bilden jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus und agieren dabei als Protonen-Akzeptoren, wodurch jedes Carboxylat-Anion mit vier Ammonium-Gruppen verknüpft ist. Neben diesen intermolekularen Wechselwirkungen findet sich auch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung innerhalb einer Ammonium-Gruppe, bei der eine NH-Funktion als Protonen-Donor und das Sauerstoff-Atom als Protonen-Akzeptor agiert.

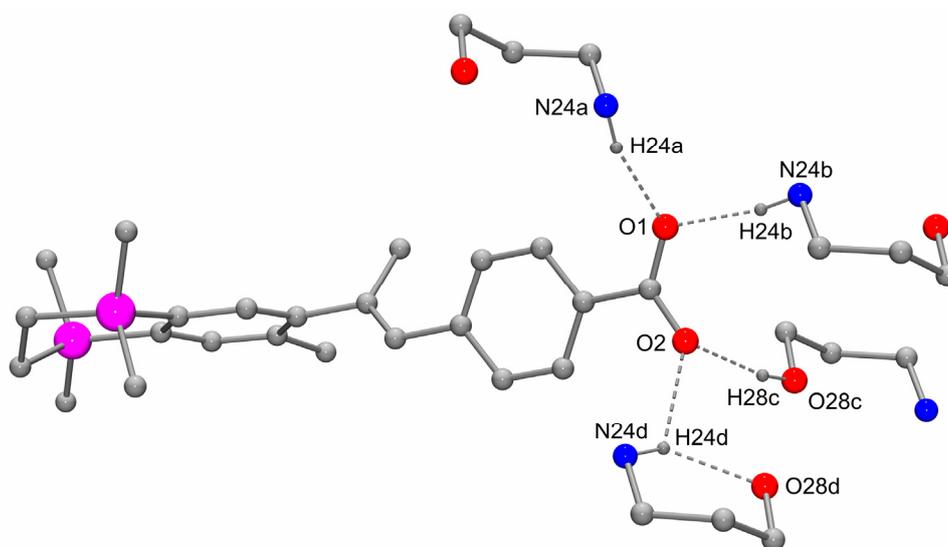


Abb. 18: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N24a–H24a 0.91, H24a···O1 1.98, N24a···O1 2.863(5), N24a–H24a···O1 164; N24b–H24b 0.91, H24b···O1 1.89, N24b···O1 2.758(5), N24b–H24b···O1 160; O28c–H28c 0.84, H28c···O2 1.86, O28c···O2 2.680(6), O28c–H28c···O2 164; N24d–H24d 0.91, H24d···O2 2.38, N24d···O2 2.989(5), N24d–H24d···O2 124; N24d–H24d 0.91, H24d···O28d 2.05, N24d···O28d 2.794(7), N24d–H24d···O28d 139.

10.6 Kristallstrukturanalyse von 3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**13**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **13** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstruktur von **13** im Kristall ist in Abbildung 19 gezeigt. Der Kristall enthält 2 Moleküle (Molekül I und II) in der asymmetrischen Einheit. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Molekülen liegt in der Konformation des heterocyclischen Ringes der 5,8-Disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe, was durch einen Vergleich der Torsionswinkel Si1–C3–C4–Si2 [–67.3(2)°; Molekül I] und Si21–C23–C24–Si22 [64.85(17)°; Molekül II] belegt wird.

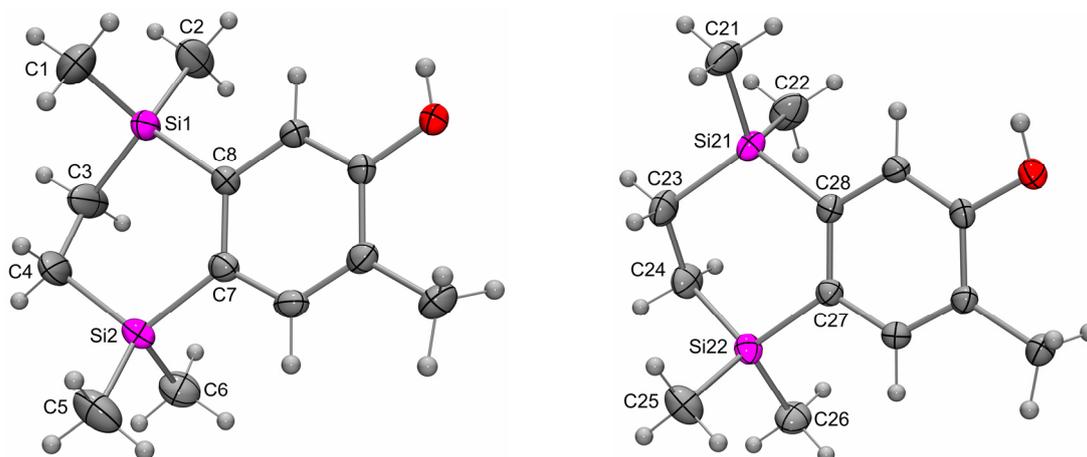


Abb. 19: Struktur der Moleküle I (links) und II (rechts) im Kristall von **13** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Molekül I, Si1–C1 1.867(3), Si1–C2 1.867(3), Si1–C3 1.877(2), Si1–C8 1.879(2), Si2–C4 1.865(3), Si2–C5 1.873(3), Si2–C6 1.869(2), Si2–C7 1.8853(19), C3–C4 1.548(4), C7–C8 1.419(2); Si1–C3–C4 111.1(2), Si1–C8–C7 124.51(13), Si2–C4–C3 112.27(17), Si2–C7–C8 122.93(15), C1–Si1–C2 109.27(13), C1–Si1–C3 110.98(14), C1–Si1–C8 108.12(12), C2–Si1–C3 110.69(14), C2–Si1–C8 110.06(10), C3–Si1–C8 107.67(10), C4–Si2–C5 110.43(14), C4–Si2–C6 109.38(13), C4–Si2–C7 108.87(9), C5–Si2–C6 109.36(12), C5–Si2–C7 109.59(11), C6–Si2–C7 109.19(10). — Molekül II, Si21–C21 1.873(2), Si21–C22 1.868(2), Si21–C23 1.871(2), Si21–C28 1.8874(18), Si22–C24 1.880(2), Si22–C25 1.875(2), Si22–C26 1.870(2), Si22–C27 1.885(2), C23–C24 1.548(3), C27–C28 1.416(2); Si21–C23–C24 112.28(14), Si21–C28–C27 123.08(14), Si22–C24–C23 112.33(14), Si22–C27–C28 124.16(13), C21–Si21–C22 110.31(11), C21–Si21–C23 110.80(10), C21–Si21–C28 108.75(9), C22–Si21–C23 109.36(11), C22–Si21–C28 109.24(9), C23–Si21–C28 108.34(9), C24–Si22–C25 109.16(11), C24–Si22–C26 110.52(10), C24–Si22–C27 109.23(9), C25–Si22–C26 109.60(10), C25–Si22–C27 109.11(9), C26–Si22–C27 109.19(9).

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist in Abbildung 20 dargestellt. Die OH-Gruppen der Moleküle I und II agieren als Protonen-Donoren und -Akzeptoren, wodurch jedes Molekül mit zwei Nachbarmolekülen verknüpft ist und es so zur Ausbildung eines zentrosymmetrischen Tetramers kommt.

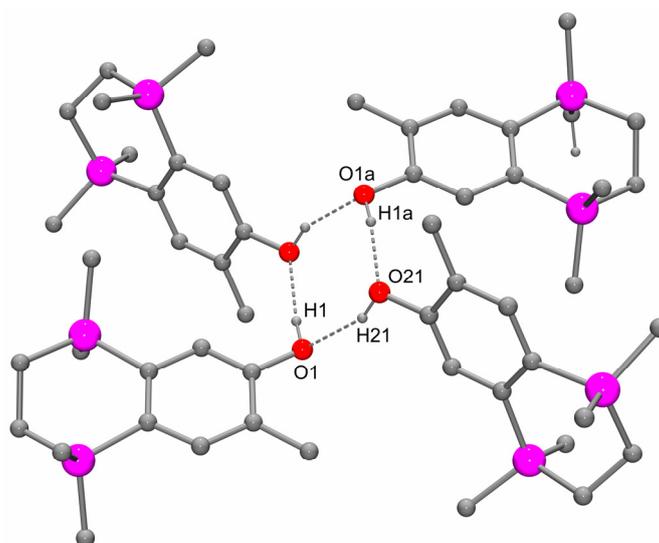


Abb. 20: Wasserstoffbrückenbindungssystem im Kristall von **13**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die an Wasserstoffbrücken beteiligten H-Atome dargestellt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1a–H1a 0.84, H1a–O21 1.94, O1a...O21 2.7745(19), O1a–H1a...O21 171; O21–H21 0.84, H21–O1 1.97, O21...O1 2.7544(19), O21–H21...O1 156.

10.7 Kristallstrukturanalyse von (2*R*,4*R*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20a)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20a** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Molekülstruktur von **20a** im Kristall ist in Abbildung 21 gezeigt.

Für den Flack-Parameter $x(u)$ wurde ein Wert von $x = 0.13(16)$ erhalten. Nach Flack [40] ist eine Konfigurationsbestimmung einer enantiomerenreinen Substanz mit Hilfe des Flack-Parameters x und seiner Standardabweichung (u) nur dann ausreichend aussagekräftig, wenn die Bedingungen $|x| < 2u$ und $u < 0.1$ erfüllt sind. Dies bedeutet, dass die in Abbildung 21 gezeigte Konfiguration als nicht vollständig gesichert gelten kann. Diese Konfiguration konnte jedoch durch die in Kapitel 7.2 beschriebenen NMR-Experimente eindeutig belegt werden.

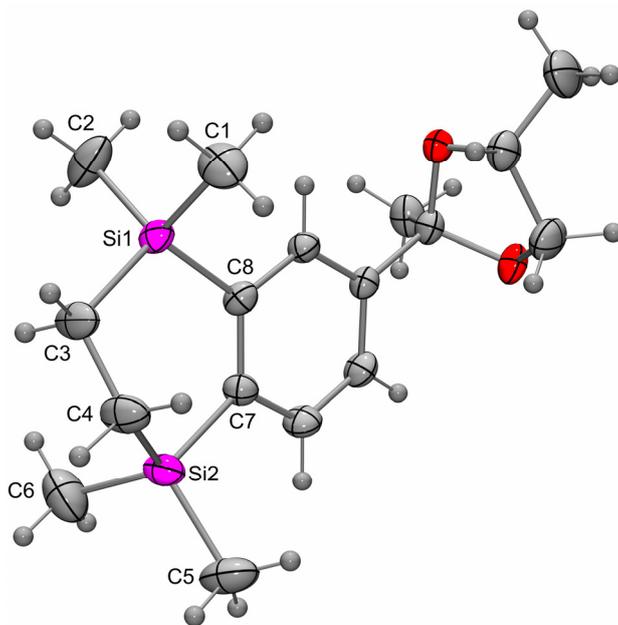


Abb. 21: Struktur von **20a** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.849(4), Si1–C2 1.854(3), Si1–C3 1.860(3), Si1–C8 1.874(2), Si2–C4 1.865(3), Si2–C5 1.853(3), Si2–C6 1.858(5), Si2–C7 1.875(3), C3–C4 1.539(4), C7–C8 1.409(3); Si1–C3–C4 113.9(2), Si1–C8–C7 124.9(2), Si2–C4–C3 110.9(2), Si2–C7–C8 121.79(18), C1–Si1–C2 108.9(2), C1–Si1–C3, 111.03(17), C1–Si1–C8 108.04(14), C2–Si1–C3 110.06(18), C2–Si1–C8 109.11(13), C3–Si1–C8 109.64(11), C4–Si2–C5 110.07(17), C4–Si2–C6 110.12(18), C4–Si2–C7 107.12(13), C5–Si2–C6 109.9(2), C5–Si2–C7 108.80(15), C6–Si2–C7 110.76(17).

10.8 Kristallstrukturanalyse von (2*S*,4*R*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20b)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20b** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$. Die Molekülstruktur von **20b** im Kristall ist in Abbildung 22 gezeigt. Der Kristall enthält 4 Moleküle (Molekül I, II, III und IV) in der asymmetrischen Einheit. Die experimentellen Daten zeigen, dass die Moleküle I und IV sehr ähnliche Strukturen besitzen, ebenso die Moleküle II und III. Die Molekülpaare I/IV und II/III besitzen zwei auffällige Unterschiede und werden im Folgenden durch einen Vergleich der Moleküle I und II erörtert. Zum einen weisen die beiden Moleküle eine unterschiedliche Konformation des heterocyclischen Teils der 5,8-Disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe auf, was durch einen Vergleich der Torsionswinkel Si1–C3–C4–Si2 [$-63.89(12)^\circ$; Molekül I] und Si21–C23–C24–Si22 [$63.68(13)^\circ$; Molekül II] belegt wird. Zum anderen unterscheiden sie sich in der Ausrichtung des 1,3-Dioxolan-Ringes.

Für den „Flack-Parameter“ $x(u)$ wurde ein Wert von $x = -0.02(3)$ erhalten, was bedeutet, dass die in Abbildung 22 gezeigte Konfiguration als gesichert gelten kann [40]. Dieses Ergebnis wird auch durch die in Kapitel 7.2 beschriebenen NMR-Experimente gestützt.

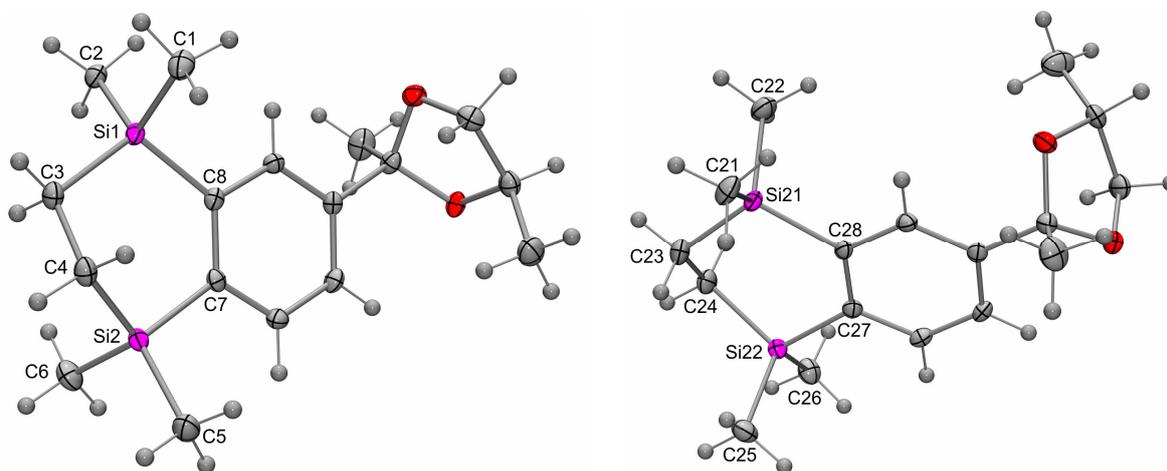


Abb. 22: Struktur der Moleküle I (links) und II (rechts) im Kristall von **20b** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Molekül I, Si1–C1 1.8679(15), Si1–C2 1.8654(14), Si1–C3 1.8778(14), Si1–C8 1.8829(13), Si2–C4 1.8666(15), Si2–C5 1.8653(15), Si2–C6 1.8724(15), Si2–C7 1.8797(13), C3–C4 1.5474(19), C7–C8 1.4139(18); Si1–C3–C4 112.89(9), Si1–C8–C7 124.28(10), Si2–C4–C3 112.18(9), Si2–C7–C8 123.04(10), C1–Si1–C2 109.33(7), C1–Si1–C3 109.22(7), C1–Si1–C8 107.98(6), C2–Si1–C3 110.89(6), C2–Si1–C8 109.38(6), C3–Si1–C8 109.98(6), C4–Si2–C5 109.91(7), C4–Si2–C6 111.64(7), C4–Si2–C7 107.09(6), C5–Si2–C6 109.70(7), C5–Si2–C7 109.77(6), C6–Si2–C7 108.67(6). — Molekül II, Si21–C21 1.8705(15), Si21–C22 1.8711(15), Si21–C23 1.8762(15), Si21–C28 1.8819(13), Si22–C24 1.8690(15), Si22–C25 1.8721(15), Si22–C26 1.8684(14), Si22–C27 1.8815(13), C23–C24 1.546(2), C27–C28 1.4160(18); Si21–C23–C24 113.34(10), Si21–C28–C27 123.82(9), Si22–C24–C23 112.03(9), Si22–C27–C28 123.46(10), C21–Si21–C22 109.19(7), C21–Si21–C23 110.09(7), C21–Si21–

C28 109.60(6), C22–Si21–C23 110.06(7), C22–Si21–C28 107.98(6), C23–Si21–C28 109.88(6), C24–Si22–C25 111.53(7), C24–Si22–C26 109.79(7), C24–Si22–C27 107.34(6), C25–Si22–C26 110.20(7), C25–Si22–C27 107.74(6), C26–Si22–C27 110.18(6).

10.9 Kristallstrukturanalyse von (2*R*,4*S*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20c)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20c** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$. Die Molekülstruktur von **20c** im Kristall ist in Abbildung 23 gezeigt. Der Kristall enthält 4 Moleküle (Molekül I, II, III und IV) in der asymmetrischen Einheit. Die experimentellen Daten zeigen, dass die Moleküle I und IV sehr ähnliche Strukturen besitzen, ebenso die Moleküle II und III. Die Molekülpaare I/IV und II/III besitzen zwei auffällige Unterschiede und werden im Folgenden durch einen Vergleich der Moleküle I und II erörtert. Zum einen weisen die beiden Moleküle eine unterschiedliche Konformation des heterocyclischen Teils der 5,8-Disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe auf, was durch einen Vergleich der Torsionswinkel Si1–C3–C4–Si2 [$-64.48(18)^\circ$; Molekül I] und Si21–C23–C24–Si22 [$63.79(12)^\circ$; Molekül II] belegt wird. Zum anderen unterscheiden sie sich in der Ausrichtung des 1,3-Dioxolan-Ringes.

Für den „Flack-Parameter“ $x(u)$ wurde ein Wert von $x = -0.02(4)$ erhalten, was bedeutet, dass die in Abbildung 23 gezeigte Konfiguration als gesichert gelten kann [40]. Dieses Ergebnis wird auch durch die in Kapitel 7.2 beschriebenen NMR-Experimente gestützt.

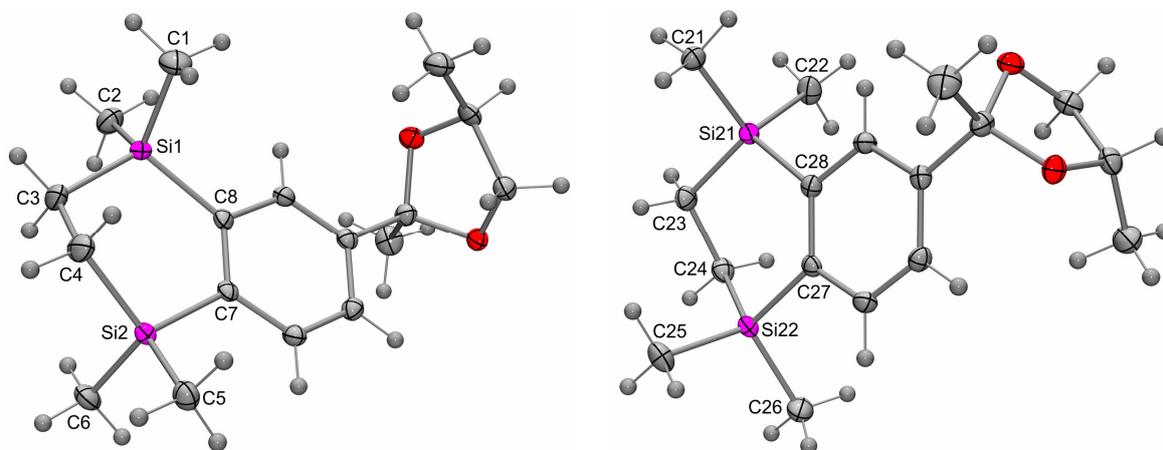


Abb. 23: Struktur der Moleküle I (links) und II (rechts) im Kristall von **20c** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Molekül I, Si1–C1 1.8677(17), Si1–C2 1.8655(18), Si1–C3 1.8668(16), Si1–C8 1.8867(14), Si2–C4 1.8677(16), Si2–C5 1.8629(16), Si2–C6 1.8679(16), Si2–C7 1.8814(14), C3–C4 1.543(2), C7–C8 1.413(2); Si1–C3–C4 113.12(11), Si1–C8–C7 123.84(10), Si2–C4–C3 111.63(11), Si2–C7–C8 123.01(10), C1–Si1–C2 109.09(9), C1–Si1–C3, 109.66(8), C1–Si1–C8 107.95(7), C2–Si1–C3 109.61(8), C2–Si1–C8 110.79(7), C3–Si1–

C8 109.71(7), C4–Si2–C5 109.90(8), C4–Si2–C6 110.49(8), C4–Si2–C7 107.95(7), C5–Si2–C6 110.24(7), C5–Si2–C7 110.86(7), C6–Si2–C7 107.36(7). — Molekül II, Si21–C21 1.8668(16), Si21–C22 1.8717(15), Si21–C23 1.8762(15), Si21–C28 1.8823(14), Si22–C24 1.8664(16), Si22–C25 1.8725(15), Si22–C26 1.8642(16), Si22–C27 1.8794(14), C23–C24 1.549(2), C27–C28 1.4131 (19); Si21–C23–C24 112.86(10), Si21–C28–C27 124.28(11), Si22–C24–C23 112.24(10), Si22–C27–C28 123.07(10), C21–Si21–C22 109.23(7), C21–Si21–C23, 110.79(7), C21–Si21–C28 109.46(7), C22–Si21–C23 110.79(7), C22–Si21–C28 108.04(7), C23–Si21–C28 110.05(7), C24–Si22–C25 111.62(8), C24–Si22–C26 109.95(8), C24–Si22–C27 107.07(6), C25–Si22–C26 109.76(8), C25–Si22–C27 108.63(7), C26–Si22–C27 109.75(7).

10.10 Kristallstrukturanalyse von (2*S*,4*S*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (**20d**)

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **20d** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Molekülstruktur von **20d** im Kristall ist in Abbildung 24 gezeigt.

Für den „Flack-Parameter“ $x(u)$ wurde ein Wert von $x = -0.02(7)$ erhalten, was bedeutet, dass die in Abbildung 24 gezeigte Konfiguration als gesichert gelten kann [40]. Dieses Ergebnis wird auch durch die in Kapitel 7.2 beschriebenen NMR-Experimente gestützt.

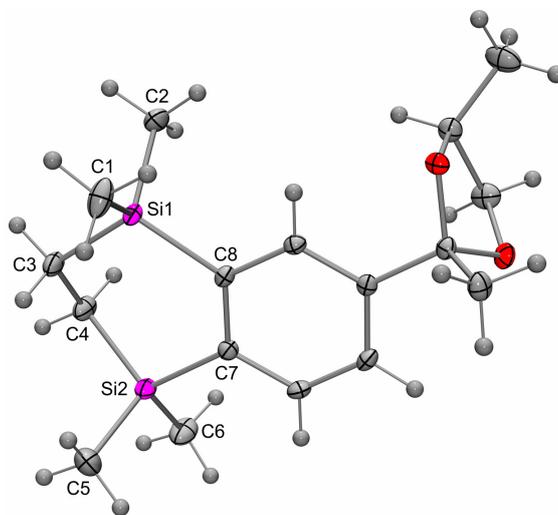
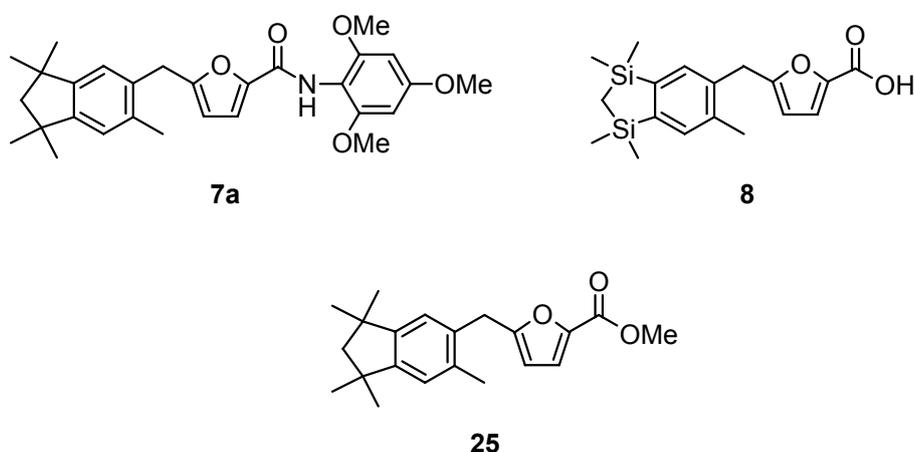


Abb. 24: Struktur von **20d** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8645(14), Si1–C2 1.8658(14), Si1–C3 1.8766(13), Si1–C8 1.8857(12), Si2–C4 1.8737(13), Si2–C5 1.8722(16), Si2–C6 1.8709(14), Si2–C7 1.8838(12), C3–C4 1.5482(17), C7–C8 1.4167(17); Si1–C3–C4 113.57(9), Si1–C8–C7 124.93(9), Si2–C4–C3 111.03(9), Si2–C7–C8 121.87(9), C1–Si1–C2 109.15(7), C1–Si1–C3, 110.15(7), C1–Si1–C8 109.04(6), C2–Si1–C3 111.16(6), C2–Si1–C8 107.79(6), C3–Si1–C8 109.50(6), C4–Si2–C5 109.87(7), C4–Si2–C6 110.40(6), C4–Si2–C7 107.03(6), C5–Si2–C6 109.58(8), C5–Si2–C7 111.05(7), C6–Si2–C7 108.88(6).

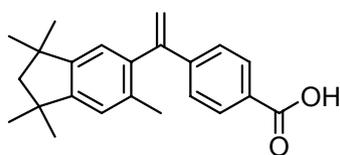
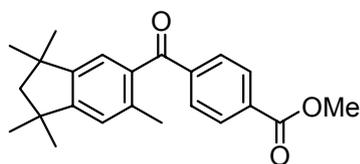
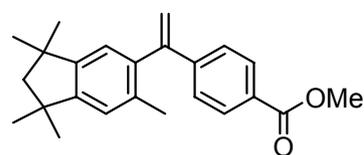
11 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von verschiedenen siliciumhaltigen Derivaten der bekannten Wirkstoffe AG-045572, Bexarotene, TTNPB und 3-Methyl-TTNPB und berichtet über die Entwicklung von neuen siliciumhaltigen Synthesebausteinen. Darüber hinaus wurden Disila-Derivate der Riechstoffe Versalide und Okoumal synthetisiert, und auf der Suche nach neuen Riechstoffen mit holzigem Geruch wurde eine Reihe acyclischer siliciumhaltiger Verbindungen dargestellt. Die Charakterisierung der Zielverbindungen sowie aller auftretenden Zwischenstufen erfolgte durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) und elementaranalytische Untersuchungen. In einigen Fällen erfolgte zusätzlich eine strukturelle Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

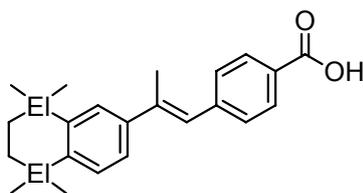
Im Zusammenhang mit der Synthese der AG-045572-Derivate wurden die Verbindungen **7a**, **8** und **25** dargestellt. Die bereits bekannte Verbindung **7a** wurde über eine neue Methode synthetisiert, bei der **25** als Zwischenstufe diente. Verbindung **8** wurde erstmalig dargestellt und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



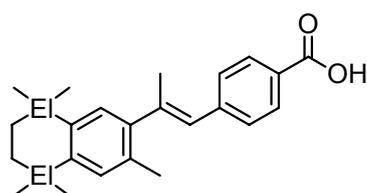
Die Darstellung des Bexarotene-Derivates **9a** erfolgte über die Zwischenstufen **27** und **28**. Verbindung **9a** konnte durch Röntgenbeugung an einem Einkristall charakterisiert werden.

**9a****27****28**

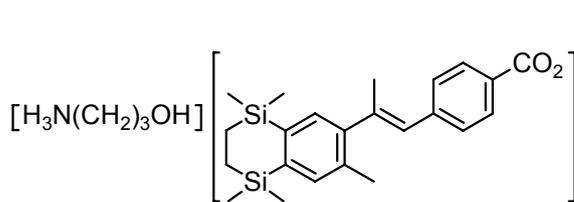
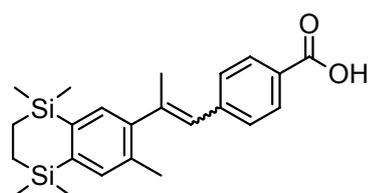
Des Weiteren wurde eine frühere Arbeitsvorschrift zur Synthese von Disila-3-methyl-TTNPB (**11b**) optimiert, wobei die Zwischenstufen **11b**·H₂N(CH₂)₃OH und **11b**/(Z)-**11b** dargestellt wurden. Die Verbindungen Disila-TTNPB (**10b**), **11b** und **11b**·H₂N(CH₂)₃OH konnten durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert werden.



EI = C: **10a**
EI = Si: **10b**



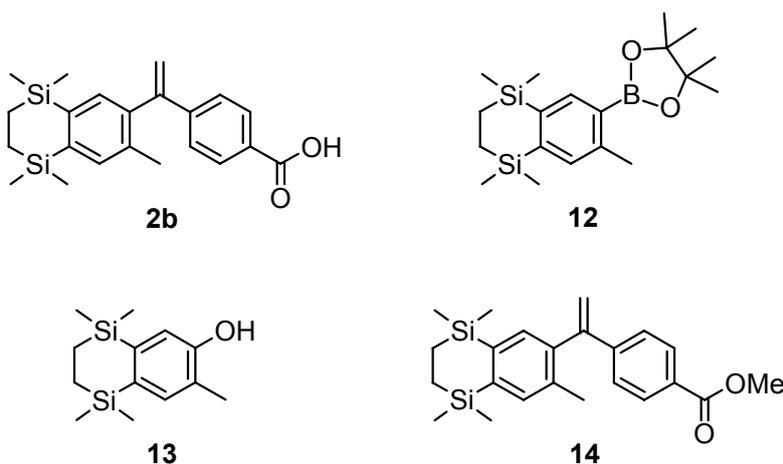
EI = C: **11a**
EI = Si: **11b**

**11b** · H₂N(CH₂)₃OH**11b**/(Z)-**11b**

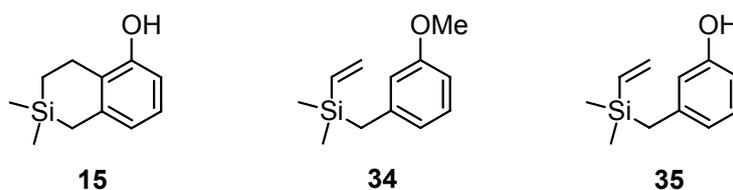
Darüber hinaus wurden die Verbindungen **10a**, **10b**, **11a** und **11b** an Retinoid-Rezeptoren pharmakologisch untersucht. Die jeweiligen C/Si-Paare **10a**/**10b** und **11a**/**11b** zeigten vergleichbare Eigenschaften hinsichtlich der Aktivierung der Retinoid-Rezeptoren RAR α , RAR β , RAR γ und RXR β und hinsichtlich der Einflussnahme auf die Differenzierung und Apoptose von NB4-Zellen. Zusätzlich wurde **10b** mit der hRAR β -Ligand-bindenden Domäne und dem Koaktivator SRC-1 kokristallisiert und der so gebildete Disila-TTNPB–hRAR β -LBD–SRC-1-Komplex mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell untersucht. Der Vergleich mit dem Kohlenstoff-

analogen TTNPB–hRAR β -LBD–SRC-1-Komplex zeigte, dass die zweifache Sila-Substitution zu einer Veränderung der Orientierung der Helix H11 des hRAR β -LBD-Peptids führt.

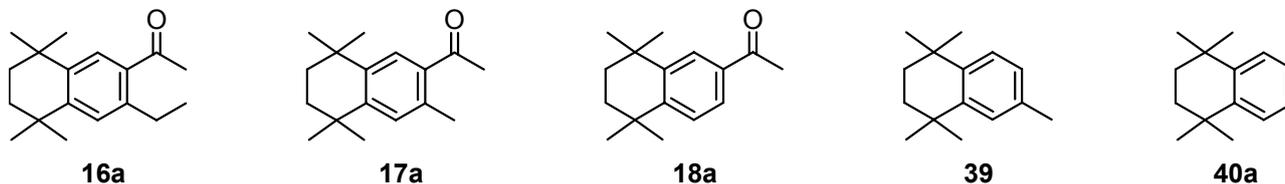
Um in zukünftigen Arbeiten siliciumhaltige Pharmaka und Riechstoffe mit einer 5,8-Disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl-Gruppe einfacher zugänglich zu machen, wurde mit Verbindung **12** ein neuer Synthesebaustein dargestellt. Um die Eignung dieses Bausteins zu belegen, wurde ausgehend von **12** eine alternative Synthese von Disila-bexarotene (**2b**) entwickelt und mit Verbindung **13** ein Naphthol-Derivat synthetisiert, das ebenfalls als Ausgangsmaterial für weitere Wirkstoff-Synthesen dienen kann. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten wurden die Verbindungen **12** und **13** erstmalig synthetisiert, und die Darstellung der bereits bekannten Verbindung **14** erfolgte mittels einer neuen Synthese-Methode. Verbindung **13** konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



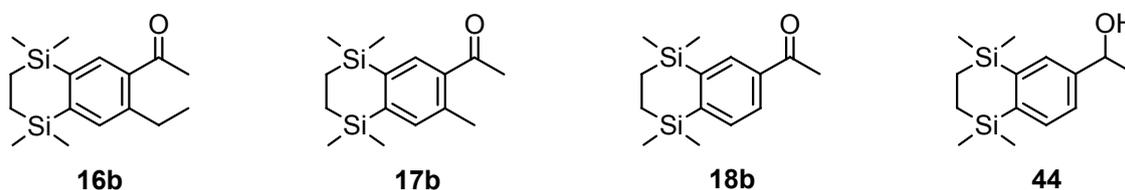
Im Rahmen der nicht erfolgreichen Versuche zur Darstellung von Verbindung **15**, einem weiteren potentiellen siliciumhaltigen Synthesebaustein, wurden dessen Vorstufen **34** und **35** erstmalig dargestellt.



Im Zusammenhang mit der olfaktorischen Charakterisierung des Moschus-Riechstoffs Versalide (**16a**) und dessen Derivaten **17a** und **18a** wurden die Synthesen der Verbindungen **17a**, **18a**, **39** und **40a** optimiert.

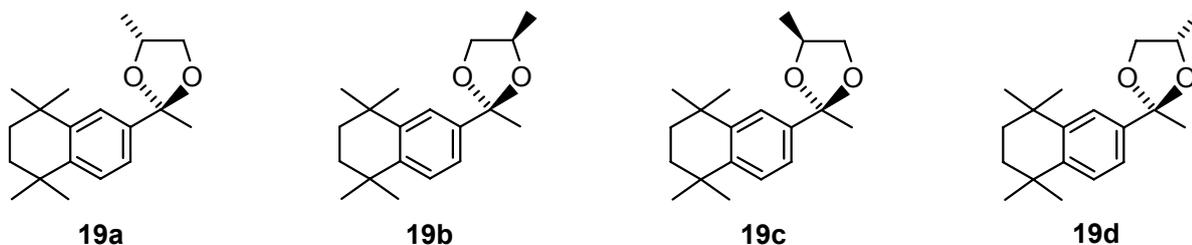


Des Weiteren wurden die Verbindungen Disila-versalide (**16b**) und dessen Derivate **17b**, **18b** und **44** erstmalig dargestellt.

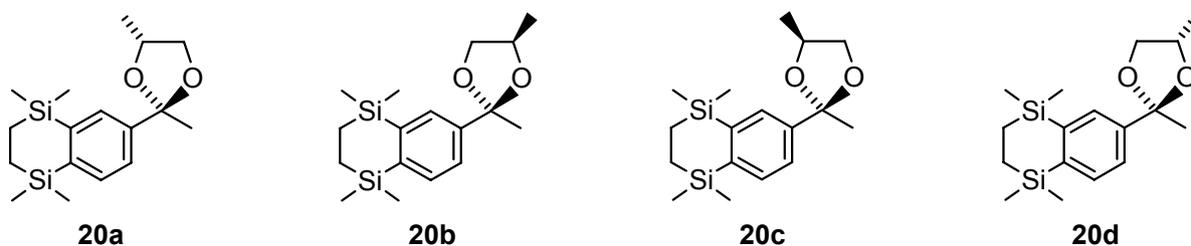


Mit den C/Si-Paaren **16a/16b**, **17a/17b** und **18a/18b** erfolgten olfaktorische Studien und Untersuchungen bezüglich deren Lipophilie und Bioabbaubarkeit. Aus diesen Untersuchungen ging hervor, dass die Stärke des Moschus-Charakters in folgender Reihenfolge abnimmt: **16a** >> **17a** >> **16b** > **17b** > **18b** > **18a**. Bezüglich der Intensität des Geruches wurde folgende Reihenfolge beobachtet: **16a** >> **17a** > **18a** > **16b** >> **17b** > **18b**. Hinsichtlich der Lipophilie ergab sich folgende Reihenfolge: **16b** > **17b** > **16a** > **18b** > **17a** \approx **18a**. Alle getesteten Substanzen erwiesen sich als biologisch nicht abbaubar.

Im Zusammenhang mit der olfaktorischen Charakterisierung des Ambra-Riechstoffs Okoumal (**19**) wurden dessen vier Isomere **19a**, **19b**, **19c** und **19d** dargestellt. Die Enantiomerenreinheiten dieser Verbindungen wurde unter Zuhilfenahme eines optisch aktiven Solvatationsreagenzes $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt, und die absoluten Konfigurationen der Isomere **19a–19d** wurden mittels ^1H , $^1\text{H-NOESY}$ -Experimenten bestimmt.

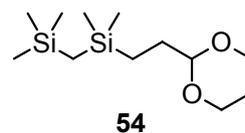
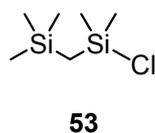
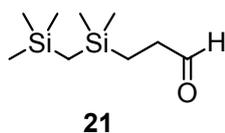


Außerdem wurden die vier Disila-okoumal-Isomere **20a**, **20b**, **20c** und **20d** erstmalig synthetisiert. Die Enantiomerenreinheiten dieser Verbindungen wurde unter Zuhilfenahme eines optisch aktiven Solvationsreagenzes ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt, und die absoluten Konfigurationen der Isomere **20a–20d** wurden mittels Röntgenbeugung an Einkristallen und ^1H , ^1H -NOESY-Experimenten bestimmt.

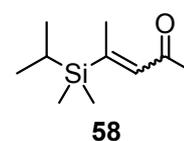
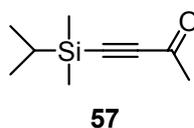
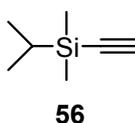
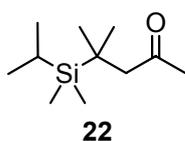


Die C/Si-Paare **19a/20a**, **19b/20b**, **19c/20c** und **19d/20d** wurden olfaktorisch charakterisiert und deren Geruchsschwellenwerte bestimmt. Alle getesteten Substanzen besaßen einen ambraartigen Geruch, wie er für die Okoumal–Karanal-Familie typisch ist, jedoch mit unterschiedlichen Geruchsintensitäten. Im Hinblick auf die Geruchsschwellenwerte wurde folgende Reihenfolge ermittelt: **20a** \approx **20c** < **19a** < **19c** < **19d** < **20d** < **20b** < **19b**. Die Geruchsschwellenwerte wurden folglich durch die Disila-Substitution gesenkt, und es zeigte sich, dass die Stereochemie am Kohlenstoff-Atom C-2 des Dioxolan-Ringes entscheidend für die Wechselwirkung mit den olfaktorischen Rezeptoren ist.

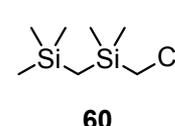
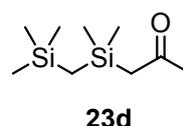
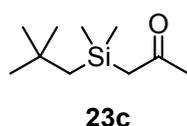
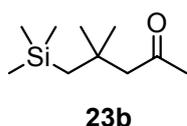
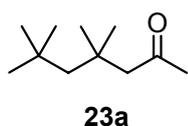
Im Zusammenhang mit der Synthese des siliciumorganischen Riechstoffs **21** wurden die Zwischenstufen **21** und **54** erstmalig synthetisiert, und die Synthese der bereits bekannten Verbindung **53** wurde optimiert. Verbindung **21** besitzt einen süßen, herblich-grünen Geruch, der an frisch geschnittenes Gras erinnert, mit einem fettigen, blumigen Hintergrund.



Des Weiteren wurden der siliciumorganische Riechstoff **22** und die Zwischenstufen **57** und **58** erstmalig synthetisiert, und für die bereits bekannte Verbindung **56** wurde eine neue Synthesemethode entwickelt. Verbindung **22** besitzt einen interessanten holzigen Duft, der von angenehmen blumigen, grün-fruchtigen Nuancen und erdig-ambraartigen Akzenten begleitet wird.



Im Zusammenhang mit systematischen Struktur–Geruchs-Analysen wurden die Riechstoffe **23a**, **23b** und **23d** synthetisiert. Die Verbindungen **23b** und **23d** wurden erstmals dargestellt, und für die bereits bekannten Verbindungen **23a** und **60** (Vorstufe für **23d**) wurde eine neue Synthesemethode entwickelt. Die Analoga **23a**, **23b**, **23c** (diese Verbindung stand als Vergleichssubstanz zur Verfügung) und **23d** wurden olfaktorisch charakterisiert, und deren Dampfdrücke und Geruchsschwellenwerte wurden bestimmt.

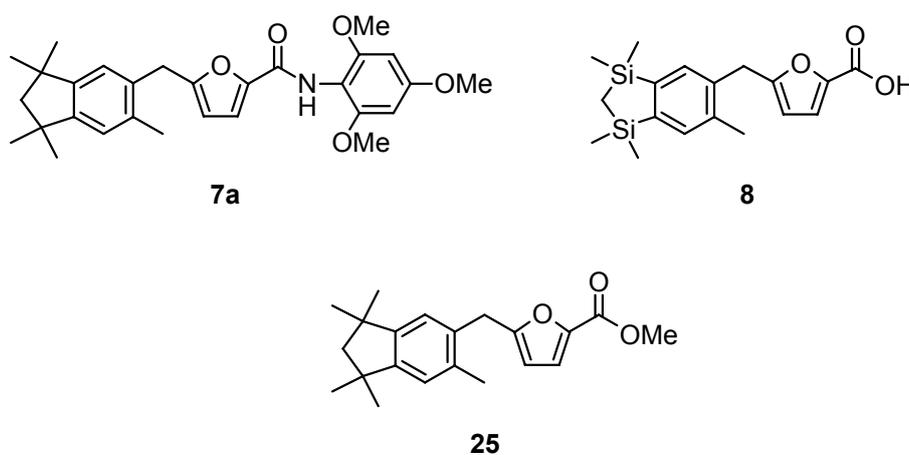


Die Verbindung **23a** besitzt einen holzig-ambraartigen Geruch, der mit zunehmender Sila-Substitution in eine campherartig-erdige Tonalität umschlägt, mit **23c** als Wendepunkt: **23a** → **23b** → **23c** → **23d**. Hinsichtlich der Dampfdrücke wurde folgende Reihenfolge ermittelt: **23a** > **23b** > **23c** > **23d**. Die Geruchsschwellenwerte stiegen in folgender Reihenfolge: **23d** < **23c** < **23b** < **23a**. Folglich konnten die olfaktorischen Eigenschaften der getesteten Substanzen durch die Sila-Substitution entscheidend beeinflusst und die Geruchsschwellenwerte erheblich erniedrigt werden, bei gleichzeitiger Senkung des Dampfdrucks.

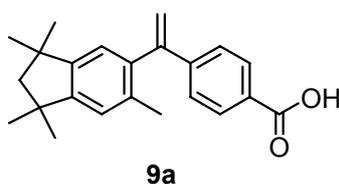
12 Summary

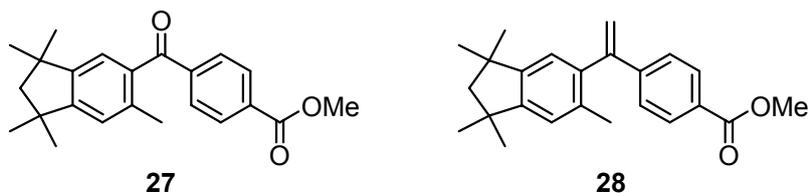
This thesis deals with the synthesis of several silicon-based derivatives of the well-known drugs AG-045572, bexarotene, TTNPB, and 3-methyl-TTNPB and reports on the development of silicon containing building blocks. Furthermore, disila-derivatives of the odorants versalide and okoumal were synthesized. During the search for new odorants with a woody odor, a series of potentially useful non-cyclic silicon-based compounds were investigated as well. All these compounds and all intermediates were characterized by NMR spectroscopy (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si) and elemental analyses. In addition, structural characterization by single-crystal X-ray diffraction was performed in some cases.

In context with the synthesis of the AG-045572 derivatives, the compounds **7a**, **8**, and **25** were synthesized. The existing compound **7a** was prepared by a new method using **25** as a precursor, and compound **8** was synthesized for the first time and was studied by single-crystal X-ray diffraction.

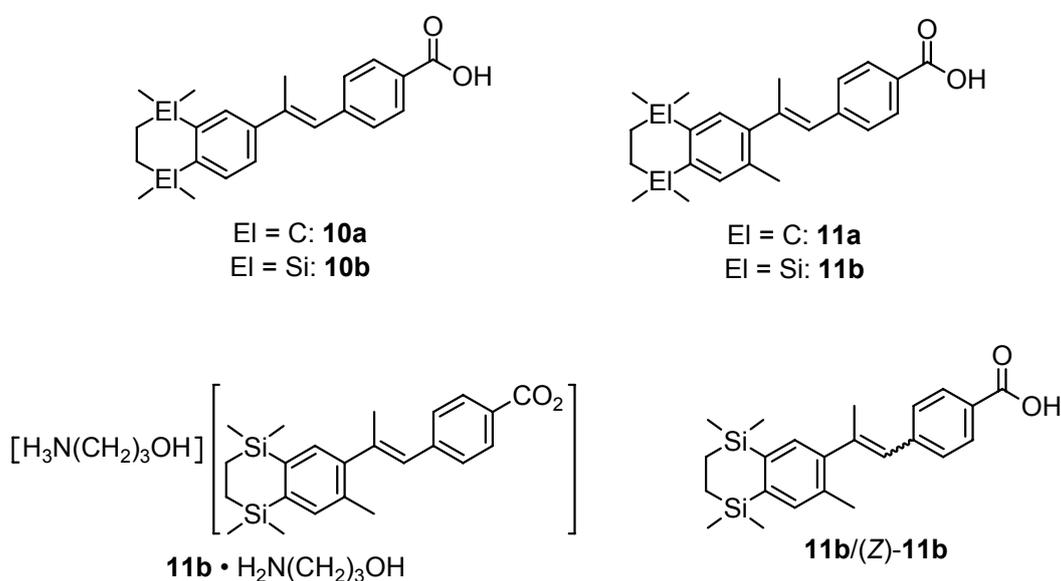


The synthesis of the bexarotene derivative **9a** was carried out using the precursors **27** and **28**. Additionally, compound **9a** was studied by single-crystal X-ray diffraction.



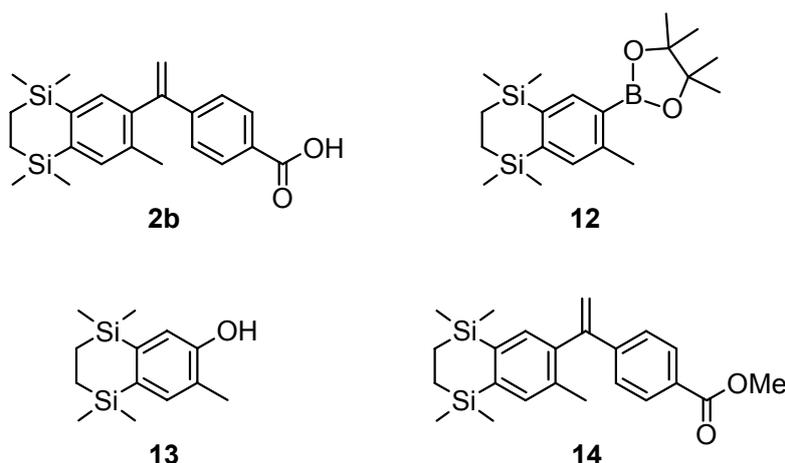


Furthermore, a previously reported method for the synthesis of disila-3-methyl-TTNPB (**11b**) was optimized. In the course of this synthesis, the precursors **11b**, **11b**·H₂N(CH₂)₃OH, and **11b**/(*Z*)-**11b** were synthesized, and the compounds disila-TTNPB (**10b**), **11b**, and **11b**·H₂N(CH₂)₃OH were studied by single-crystal X-ray diffraction.

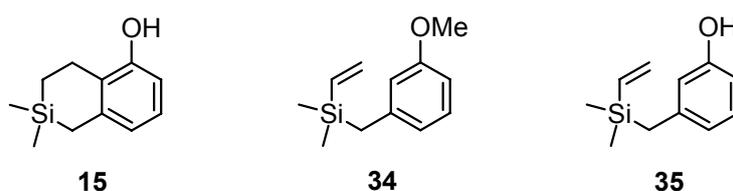


The compounds **10a**, **10b**, **11a**, and **11b** were also pharmacologically studied at retinoid receptors. The respective C/Si pairs **10a/10b** and **11a/11b** showed comparable properties as far as the activation of the RAR α , RAR β , RAR γ , and RXR β retinoid receptors and the influence on the cell differentiation and apoptosis of NB4 cells is concerned. Additionally, **10b** was cocrystallized with the hRAR β ligand binding domain and the coactivator peptide SRC-1 and the thus formed disila-TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1 complex was structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. The comparison with the analogous TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1 complex demonstrated that the disila-substitution leads to a change of the orientation of the helix H11 of the hRAR β -LBD peptide.

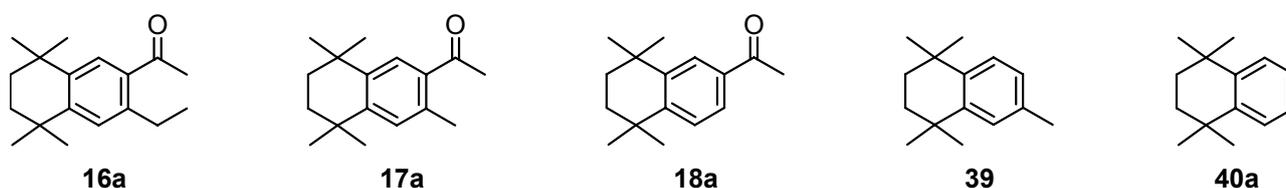
In order to simplify future syntheses of silicon-based drugs and odorants containing a 5,8-disil-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl group, the new building block **12** was synthesized. To demonstrate the synthetic potential of this compound, it was used as a starting material in an alternative synthesis of disila-bexarotene (**2b**) and in the preparation of the disila-naphthol derivative **13**, which itself might be a precursor for syntheses of drugs and odorants. In context with these studies, compounds **12** and **13** were synthesized for the first time, the existing compound **14** was prepared by a new method, and compound **13** was characterized by single-crystal X-ray diffraction.



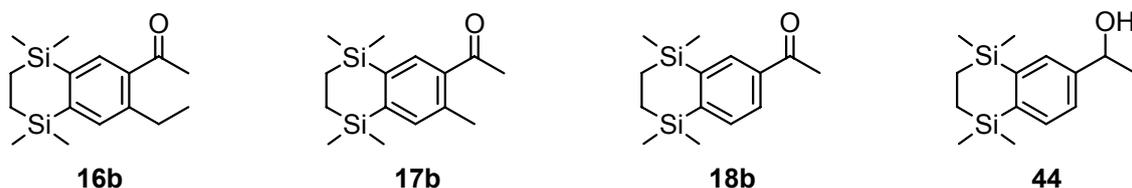
In the course of the unsuccessful synthesis of compound **15**, a further potentially useful silicon-containing building block, its precursors **34** and **35** were prepared for the first time.



In context with the olfactory characterization of the musky odorant versalide and its derivatives **17a** and **18a**, the syntheses of the compounds **17a**, **18a**, **39**, and **40a** have been optimized.

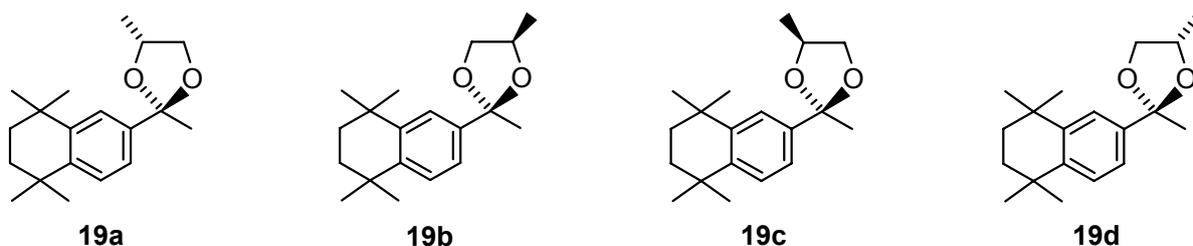


Furthermore, the compounds disila-versalide (**16b**) and its derivatives **17b**, **18b**, and **44** were synthesized for the first time.

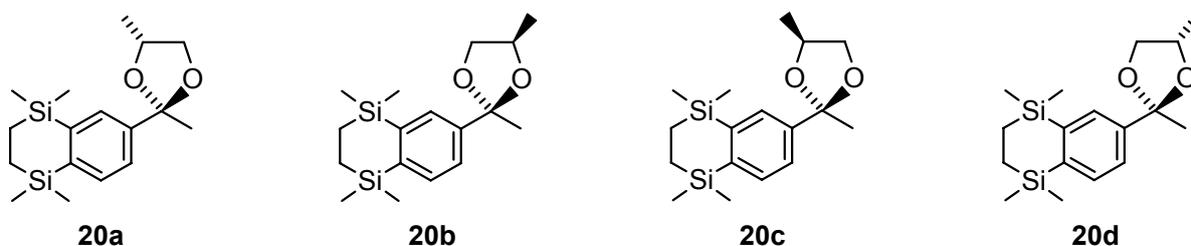


The C/Si pairs **16a/16b**, **17a/17b**, and **18a/18b** were studied for their olfactory properties, lipophilicity, and biodegradation. According to these studies, the muskiness of the odor character decreases in the following rank order: **16a** >> **17a** >> **16b** > **17b** > **18b** > **18a**. The intensity of the odor decreased as follows: **16a** >> **17a** > **18a** > **16b** >> **17b** > **18b**. As far as the lipophilicity is concerned, the following rank order was observed: **16b** > **17b** > **16a** > **18b** > **17a** ≈ **18a**. All tested compounds were shown to be not biodegradable.

In context with the olfactory characterization of the ambery odorant okoumal (**19**), its four isomers **19a**, **19b**, **19c**, and **19d** were synthesized. The enantiomeric purities of these compounds were determined by ¹H NMR spectroscopy by using a chiral solvating reagent. The absolute configurations of the isomers **19a–19d** were determined by ¹H,¹H NOESY experiments.

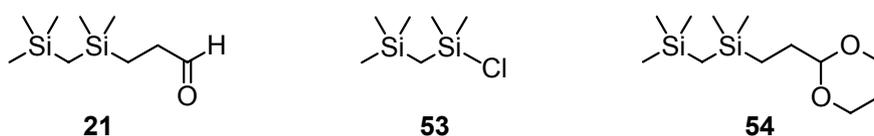


Additionally, the four disila-okoumal isomers **20a**, **20b**, **20c**, and **20d** were synthesized. The enantiomeric purities of these compounds were determined by ¹H NMR spectroscopy by using a chiral solvating reagent. The absolute configurations of the isomers **20a–20d** were determined by single-crystal X-ray diffraction and ¹H,¹H NOESY experiments.

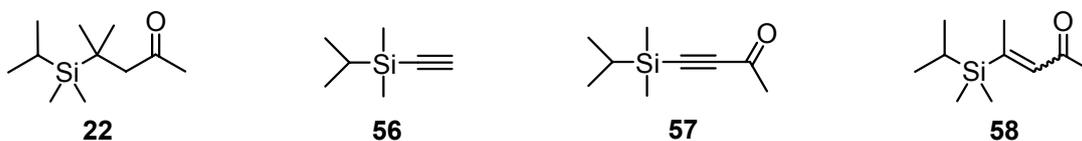


The C/Si pairs **19a/20a**, **19b/20b**, **19c/20c**, and **19d/20d** were olfactorily characterized, and their odor threshold values were determined. For all the tested compounds, an ambery odor, typical of the okoumal–karanal family, was observed, but with significant differences in the odor intensities. As far as the odor threshold values are concerned, the following rank order was observed: **20a** \approx **20c** < **19a** < **19c** < **19d** < **20d** < **20b** < **19b**. Thus, the odor threshold values decreased due to the disila-substitution, and these results demonstrated that the stereochemistry at the carbon atom C-2 of the dioxolane ring is decisive for the interaction with the olfactory receptors.

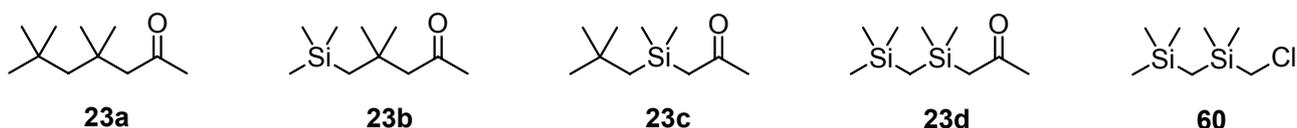
In context with the synthesis of the organosilicon odorant **21**, the precursors **21** and **54** were synthesized for the first time, and the synthesis of the already known compound **53** was optimized. Compound **21** displays a sweet, herbaceous-green odor, reminiscent of fresh cut grass, with a fatty, floral background.



Furthermore, the organosilicon odorant **22** and the precursors **57** and **58** were synthesized for the first time, and a new preparative method for the already known compound **56** was developed. Compound **22** displays an interesting woody odor, accompanied by decent floral, green-fruity nuances and earthy-ambery accents.



In context with systematic structure–odor analyses, the odorants **23a**, **23b**, and **23d** were synthesized. The compounds **23b** and **23d** were synthesized for the first time, and new methods for the preparation of the existing compounds **23a** and **60** (precursor for **23d**) were developed. The analogues **23a**, **23b**, **23c**, and **23d** were studied for their olfactory properties, vapor pressures, and odor threshold values.



Within the series **23a** → **23b** → **23c** → **23d**, the woody-ambery character decreases and is gradually replaced by a camphoraceous-earthly tonality, with the 4-sila-substitution of **23a** (→ **23c**) marking the turning point. With regard to the highest vapor pressures, the following rank order was observed: **23a** > **23b** > **23c** > **23d**. As far as the odor threshold values are concerned, the ranking was determined as follows: **23d** < **23c** < **23b** < **23a**. Thus, the systematic sila-substitution of **23a** was shown to influence the olfactory properties and to decrease the odor threshold values of the tested compounds; upon sila-substitution the vapor pressure decreased as well.

13 Experimenteller Teil

13.1 Arbeits- und Messtechnik

13.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Chemische Synthesen

Alle Synthesen (außer die der Verbindungen **9b**, **11b**, **11b**·H₂N(CH₂)₃OH, **11b**/(*Z*)-**11b** und **13**) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche sowie durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Sicapent (Merck, Art.-Nr.: 543)/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch wasserfrei erhalten.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Die für die Säulenchromatographie und zum Extrahieren verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert (lediglich *n*-Hexan (Acros/Fischer, Art.-Nr.: H/0350/25) wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt). Die zum Trocknen organischer Phasen verwendeten Salze Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat lagen in der Qualität „reinst“ vor. Alle anderen Chemikalien besaßen p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Das verwendete Wasser war entionisiert.

NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Spektroskopie wurden die verwendeten handelsüblichen deuterierten Lösungsmittel ohne weitere Maßnahmen direkt zur Messung eingesetzt.

Kugelrohrdestillationen

Kugelrohrverdampfer, Typ GKR-50 mit Glasrohrfen, der Firma Büchi. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Innentemperatur des Ofens.

Dünnschichtchromatographie

DC-Aluminiumfolien der Firma Merck (Kieselgel 60 F₂₅₄, Art.-Nr.: 1.05554).

Säulenchromatographie

Die für das jeweilige Trennproblem verwendete Sorte Kieselgel ist bei den entsprechenden Präparationsvorschriften angegeben.

13.1.2 Messtechnik

Schmelzpunkte (unkorrigiert)

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

NMR-Spektren

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

¹H-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (300.1 MHz), Avance 400 (400.1 MHz) und Avance 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, $\delta = 7.28$), CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$), CDCl₃ (interner Standard CHCl₃, $\delta = 7.24$), [D₈]-THF (interner Standard [D₇]-THF, $\delta = 1.73$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente [¹H,¹H-COSY, ¹H,¹H-NOESY, ¹³C,¹H-COSY (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“-Substanz: C₆D₆ (externer Standard BF₃·OEt₂, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹¹B-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

¹³C-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (75.5 MHz), Avance 400 (100.6 MHz) und Avance 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$), CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$), CDCl₃ (interner Standard CDCl₃, $\delta = 77.0$), [D₈]-THF (interner Standard [D₈]-THF, $\delta = 25.3$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT-135-, DEPT-90- und ¹³C,¹H-Korrelationsexperimente [¹³C,¹H-COSY (HMQC bzw. HMBC)] unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹⁵N-NMR-Spektren: Gerät DRX-300 (30.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆ (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.

²⁹Si-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (59.6 MHz), Avance 400 (79.5 MHz) und Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆, CD₂Cl₂, CDCl₃, [D₈]-THF (externer Standard TMS, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

IR-Spektroskopie

Spektrometer IFS 55 EQUINOX der Firma Bruker. Die Spektren wurden ausschließlich von Reinsubstanzen (gepresst zwischen zwei NaCl-Platten) gemessen.

Gaschromatographie

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

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

a) Gaschromatograph Modell MS-8060 der Firma Thermo; Säule, Zebron ZB1-Kapillarsäule (15 m, Innendurchmesser 0.32 mm) der Firma Phenomenex; Flussrate, 0.73 ml min⁻¹; Injektor, Split (36.6 ml min⁻¹), Splitverhältnis 1:25, 220 °C; Trägergas, He.

b) EI-MS: Gerät TRIO-1000 der Firma Thermo; Elektronenstoßionisation (EI-MS, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülonen und der angegebenen ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹¹B, ¹⁶O, ²⁸Si).

Elementaranalysen

Gerät Leco CHNS-932 der Firma Leco Instruments, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg; Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

HPLC

LC-Pumpe, SunChrom SunFlow 100; Detektor, SunChrom SpectraFlow 600 [Detektionsbereich/Integration 295 nm (zur Verifizierung der Reinheit wurde der Bereich 200–300 nm aufgenommen)]; Säulenthermostat, Spark Mistral. Analytische Chromatographie: Säulentemperatur, 20 °C; Säule (25 cm, Innendurchmesser 4 mm), GROM-SIL 120 ODS-5 ST (Partikelgröße 5 µm), Art. GSOD50512S2504 (GROM, Analytik + HPLC GmbH, Herrenberg); Injektionsschleife, 20 µl (Schleifenüberfüllung); Lösungsmittel A, H₂O/Trifluoressigsäure 99.9:0.1 (v/v); Lösungsmittel B, Acetonitril. Linearer Gradient, 85% B (2 min) – 20 min – 100% B (7.5 min); Flussrate, 1 ml min⁻¹.

Kristallstrukturanalysen

Für die Kristallstrukturanalysen wurden geeignete Einkristalle unter den in den jeweiligen Kapiteln angegebenen Bedingungen erhalten. Die Kristalle wurden in einem inerten Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt, auf einen Glasfaden montiert und anschließend im Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers vermessen. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer (**8**, **9a**, **10b**, **11b**, **11b**·H₂N(CH₂)₃OH, **13** und **20a**; Graphit-monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)), bzw. einem Diffraktometer des Typs KAPPA APEX II der Firma Bruker-Nonius (**20b**, **20c** und **20d**; Goebel-Spiegel, Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)) durchgeführt

13.2 Synthesen

4-[(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethenyl]benzoesäure (Disilabexarotene, **2b**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [2h] in 94%iger Ausbeute dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)methyl]-N-(2,4,6-trimethoxyphenyl)furan-2-carboxamid (**7a**)

Zu einer Suspension von 2,4,6-Trimethoxyaniliniumchlorid (538 mg, 2.46 mmol) in Toluol (8 ml) wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 10 min eine 2 M Lösung von Trimethylaluminium in Toluol (1.20 ml; 2.40 mmol AlMe_3) getropft. Das resultierende Gemisch wurde innerhalb von 50 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt (Auflösung des Niederschlages) und anschließend bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 8 min zu einer Lösung von **25** (400 mg, 1.23 mmol) in Dichlormethan (5 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und nachfolgend 7 Tage bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wurde eine halbgesättigte wässrige Ammoniumacetat-Lösung (25 ml) (A) zugegeben, und der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und mit Ethylacetat ($5 \times 10\text{ ml}$) gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösung wurden vereinigt, und die wässrige Phase wurde abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser (25 ml) (B) gewaschen, und die wässrigen Phasen A und B wurden in gleicher Reihenfolge mit Ethylacetat ($3 \times 20\text{ ml}$) extrahiert, wie dies in der vorhergehenden Aufarbeitungssequenz geschah. Anschließend wurden die organischen Phasen vereinigt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, $80 \times 3.0\text{ cm}$; Kieselgel (15–40 μm , Merck 1.1115), 250 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (45:55 (v/v))), und die relevanten Produkt-Fractionen (DC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde in siedendem Diethylether (25 ml) gelöst und die resultierende Lösung langsam auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und sodann 4 Tage stehen gelassen ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, über einen Zeitraum von 4 Tagen). Der so erhaltene Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert, mit kaltem ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) *n*-Pentan gewaschen ($2 \times 6\text{ ml}$) und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 h). Verbindung **7a** wurde in einer Ausbeute von 71% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (416 mg, 871 μmol); Smp. $151\text{--}155\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.40$ (s, 6 H, CH_2CCH_3), 1.41 (s, 6 H, CH_2CCH_3), 1.97 (s, 2 H, CH_2CCH_3), 2.17 (s, 3 H,

CCH₃), 3.43 (s, 6 H, *o*-OCH₃, Tri (= 2,4,6-Trimethoxyphenyl)), 3.49 (s, 3 H, *p*-OCH₃, Tri), 3.72 (s, 2 H, CCH₂C), 5.62 (d, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 1 H, *H*-4, Fu (= Furan-2-carboxamid)), 6.22 (s, 2 H, *H*-3/*H*-5, Tri), 6.96 (s, 1 H, *H*-4, Ind (= 1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)), 7.01 (s, 1 H, *H*-7, Ind), 7.17 (d, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 1 H, *H*-3, Fu), 7.5 (br. s, 1 H, NH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 19.5 (CCH₃), 31.70 (2 C, CH₂CCH₃), 31.71 (2 C, CH₂CCH₃), 32.7 (CH₂CCH₃), 42.4 (CH₂CCH₃), 42.42 (CH₂CCH₃), 54.9 (*p*-OCH₃, Tri), 55.4 (*o*-OCH₃, Tri), 57.1 (CCH₂C), 91.3 (*C*-3/*C*-5, Tri), 107.9 (*C*-1, Tri), 109.1 (*C*-4, Fu), 115.5 (*C*-3, Fu), 124.0 (*C*-4, Ind), 124.5 (*C*-7, Ind), 134.1 (*C*-5, Ind), 135.1 (*C*-6, Ind), 148.3 (*C*-2, Fu), 149.3 (*C*-7a, Ind), 150.1 (*C*-3a, Ind), 156.6 (*C*-5, Fu), 156.7 (C=O), 157.3 (*C*-2/*C*-6, Tri), 160.3 (*C*-4, Tri). — ¹⁵N-NMR (30.4 MHz, C₆D₆): δ = -281.7.

C ₂₉ H ₃₅ O ₅ N (477.6)	Ber.	C 72.93	H 7.39	N 2.93
	Gef.	C 72.7	H 7.4	N 2.9

5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)methyl]-2-furoesäure (8)

Ein Gemisch aus **26** (300 mg, 837 μmol), Kaliumhydroxid (469 mg, 8.36 mmol), Methanol (12 ml) und Wasser (4 ml) wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit Dichlormethan (20 ml) und 2 M Salzsäure (5 ml) versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 20 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man löste den erhaltenen Feststoff in Diethylether (8 ml) und ließ bei 20 °C *n*-Pentan über die Gasphase in diese Lösung eindiffundieren, wobei sich innerhalb von 8 Tagen farblose Kristalle bildeten. Der Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert, mit *n*-Pentan (2 × 1 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 5 h). Verbindung **8** wurde in einer Ausbeute von 88% als farblos kristalliner Feststoff erhalten (255 mg, 740 μmol); Smp. 179–180 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = -0.04 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.26 (s, 6 H, SiCH₃), 0.28 (s, 6 H, SiCH₃), 2.30 (m, 3 H, CCH₃), 4.1 (br. s, 2 H, CCH₂C), 6.06–6.11 (m, 1 H, *H*-4, Fu' (= 2-Furoesäure), 7.24 (d, ³J_{HH} = 3.5 Hz, 1 H, *H*-3, Fu'), 7.35–7.41 (m, 2 H, *H*-7/*H*-4, Ind' (= 1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1*H*-inden-5-yl)), OH nicht detektiert. — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -2.3 (SiCH₂Si), 0.60 (2 C, SiCH₃), 0.64 (2 C, SiCH₃), 19.7 (CCH₃), 33.2 (CCH₂C), 109.6 (*C*-4, Fu'), 121.8 (*C*-3, Fu'), 133.5 (*C*-4, Ind'), 134.3 (*C*-7, Ind'), 135.7 (*C*-5, Ind'), 137.4 (*C*-6, Ind'), 142.7 (*C*-2, Fu'), 148.7 (*C*-7a, Ind'), 150.0 (*C*-3a, Ind'), 161.2 (C=O), 163.4 (*C*-5, Fu'). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.8, 8.9.

C ₁₈ H ₂₄ O ₃ Si ₂ (344.6)	Ber.	C 62.75	H 7.02
	Gef.	C 62.6	H 6.8

4-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)ethenyl]benzoesäure (9a)

Ein Gemisch aus **28** (150 mg, 430 µmol), Kaliumhydroxid (241 mg, 4.30 mmol), Methanol (6 ml) und Wasser (2 ml) wurde 2.5 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit Dichlormethan (10 ml) und 2 M Salzsäure (2.2 ml) versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit Dichlormethan (3 × 10 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Man löste den erhaltenen Feststoff in Diethylether (7 ml) und ließ bei 20 °C *n*-Pentan über die Gasphase in diese Lösung eindiffundieren, wobei sich innerhalb von 7 Tagen farblose Kristalle bildeten. Der Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert, mit *n*-Pentan (2 × 1 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 5 h). Verbindung **9a** wurde in einer Ausbeute von 88% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (127 mg, 380 µmol); Smp. 231–232 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.31 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.32 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.94 (s, 2 H, CCH₂C), 1.99 (s, 3 H, CCH₃), 5.33 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, C=CH_AH_X), 5.88 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, C=CH_AH_X), 6.92–6.94 (m, 1 H, *H*-7, Ind), 6.95–6.97 (m, 1 H, *H*-4, Ind), 7.36–7.42 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, Phe (= 1-Carboxyphenyl)), 7.98–8.04 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, Phe), *OH* nicht detektiert. — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.3 (CCH₃), 31.65 (2 C, CH₂CCH₃), 31.71 (2 C, CH₂CCH₃), 42.6 (CH₂CCH₃), 42.7 (CH₂CCH₃), 57.2 (CCH₂C), 117.4 (C=CH₂), 124.3 (*C*-4 oder *C*-7, Ind), 124.4 (*C*-4 oder *C*-7, Ind), 127.0 (*C*-3/*C*-5, Phe), 128.3 (*C*-1, Phe) 130.6 (*C*-2/*C*-6, Phe), 134.5 (*C*-5, Ind), 139.7 (C=CH₂), 146.9 (*C*-4, Phe), 149.4 (*C*-6, Ind), 149.9 (*C*-7a, Ind), 151.5 (*C*-3a, Ind), 171.1 (C=O).

C ₂₃ H ₂₆ O ₂ (334.5)	Ber.	C 82.60	H 7.84
	Gef.	C 82.5	H 7.8

(E)-4-[2-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoesäure (Disila-TTNPB, 10b)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [18] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

(E)-4-[2-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoesäure (3-Methyl-TTNPB, 11a)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [41] dargestellt. Die physikalischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. Die spektroskopischen Daten wurden in der Literatur nicht vollständig angegeben und werden daher an dieser Stelle angeführt:

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.287 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.290 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.69 (s, 4 H, CH₂CCH₃), 2.22 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 3 H, CH₃C=CH), 2.29–2.31 (m, 3 H, CCH₃), 6.40–6.42 (m, 1 H, CH₃C=CH), 7.10–7.12 (m, 1 H, H-1, Naph (= 3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)), 7.13–7.15 (m, 1 H, H-4, Naph), 7.48–7.53 (m, 2 H, H-3/H-5, Phe), 8.09–8.15 (m, 2 H, H-2/H-6, Phe), OH nicht detektiert. — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.7 (CCH₃), 20.6 (CH₃C=CH), 31.9 (2 C, CH₂CCH₃), 32.0 (2 C, CH₂CCH₃), 34.22 (CH₂CCH₃), 34.23 (CH₂CCH₃), 35.50 (CH₂CCH₃), 35.53 (CH₂CCH₃), 126.1 (C-1, Phe), 127.1 (CH₃C=CH), 128.5 (C-3/C-5, Phe), 128.6 (C-2/C-6, Phe), 129.4 (C-1, Naph), 130.4 (C-3, Naph), 131.9 (C-4, Naph), 142.7 (CH₃C=CH), 142.8 (C-4a, Naph), 143.1 (C-4, Phe), 144.1 (C-8a, Naph), 144.3 (C-2, Naph), 171.2 (C=O).

C ₂₅ H ₃₀ O ₂ (362.5)	Ber.	C 82.83	H 8.34
	Gef.	C 82.1	H 8.4

(E)-4-[2-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoesäure (Disila-3-methyl-TTNPB, 11b)

Eine Lösung von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH (360 mg, 766 μmol) in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran (20 ml) und Wasser (20 ml) wurde mit Dichlormethan (20 ml) versetzt, die wässrige Phase wurde mit 1 M Salzsäure (4 ml) auf einen pH-Wert von pH 1 eingestellt, und die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 20 °C gerührt. Im Anschluss wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (4 × 50 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 2 h) und sodann in Diethylether (15 ml) gelöst. In diese Lösung ließ man über die Gasphase über einen Zeitraum von 16 Tagen unter Lichtausschluss bei 20 °C *n*-Pentan eindiffundieren. Die resultierenden farblosen Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit kaltem (0 °C) *n*-Pentan (2 × 1 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 4 h). Verbindung **11b** wurde in einer Ausbeute von 83% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (250 mg, 633 μmol); Smp. 220–221 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.23 (s, 6 H, SiCH₃), 0.24 (s, 6 H, SiCH₃), 1.02 (s,

4 H, SiCH₂C), 2.22 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 3 H, CH₃C=CH), 2.33–2.35 (m, 3 H, CCH₃), 6.40–6.45 (m, 1 H, CH₃C=CH), 7.30–7.32 (m, 1 H, H-1, Naph') (= 3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl), 7.34–7.36 (m, 1 H, H-4, Naph'), 7.49–7.54 (m, 2 H, H-3/H-5, Phe), 8.09–8.15 (m, 2 H, H-2/H-6, Phe), OH nicht detektiert. — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.44 (2 C, SiCH₃), -1.39 (2 C, SiCH₃), 7.85 (SiCH₂C), 7.90 (SiCH₂C), 19.9 (CCH₃), 20.4 (CH₃C=CH), 127.2 (C-1, Phe), 128.6 (CH₃C=CH), 129.4 (C-3/C-5, Phe), 130.4 (C-2/C-6, Phe), 133.0 (C-1, Naph'), 134.8 (C-3, Naph'), 135.8 (C-4, Naph'), 142.6 (CH₃C=CH), 143.1 (C-4a, Naph'), 144.1 (C-4, Phe), 144.9 (C-8a, Naph'), 145.7 (C-2, Naph'), 171.0 (C=O). — ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.4, -7.3.

C ₂₃ H ₃₀ O ₂ Si ₂ (394.7)	Ber.	C 70.00	H 7.66
	Gef.	C 69.9	H 7.7

(3-Hydroxypropyl)ammonium-(E)-4-[2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoat (11b·H₂N(CH₂)₃OH)

Eine Lösung von **11b**/(*Z*)-**11b** (1.20 g, 3.04 mmol; Mol-Verhältnis **11b**/(*Z*)-**11b** = 55:45, NMR-Analyse) in Tetrahydrofuran (6 ml) wurde mit 3-Aminopropan-1-ol (275 mg, 3.66 mmol) versetzt, und die resultierende Lösung wurde 20 min bei 20 °C gerührt. Verbindung **11b**·H₂N(CH₂)₃OH wurde bei 20 °C unter Lichtausschluss durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in diese Lösung über einen Zeitraum von einem Tag kristallisiert. Das überstehende Lösungsmittel wurde abdekantiert, und die Kristalle wurden mit *n*-Pentan (2 × 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 6 h). Anschließend wurde zweimal bei 20 °C unter Lichtausschluss durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung des Produktes in Tetrahydrofuran (6 ml) umkristallisiert. Der so erhaltene Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert, mit *n*-Pentan (2 × 2 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 3 h). Verbindung **11b**·H₂N(CH₂)₃OH wurde in einer Ausbeute von 38% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (550 mg, 1.17 mmol); Smp. 177–178 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₈]THF): δ = 0.21 (s, 6 H, SiCH₃), 0.22 (s, 6 H, SiCH₃), 1.03 (s, 4 H, SiCH₂C), 1.75–1.84 (m, 2 H, OCH₂CH₂CH₂N), 2.18 (d, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 3 H, CH₃C=CH), 2.31–2.33 (m, 3 H, CCH₃), 3.04 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂N oder OCH₂CH₂CH₂N), 3.66 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, OCH₂CH₂CH₂N oder OCH₂CH₂CH₂N), 5.5 (br. s, 4 H, NH, OH), 6.36–6.40 (m, 1 H, CH₃C=CH), 7.29–7.31 (m, 1 H, H-1, Naph'), 7.32–7.34 (m, 1 H, H-4, Naph'), 7.35–7.40 (m, 2 H, H-3/H-5, Phe), 8.01–8.07 (m, 2 H, H-2/H-6, Phe). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF): δ = -1.36 (2 C, SiCH₃), -1.34 (2 C, SiCH₃), 8.39 (SiCH₂C), 8.44 (SiCH₂C), 20.0 (CCH₃), 20.4 (CH₃C=CH), 32.8

(OCH₂CH₂CH₂N), 39.2 (OCH₂CH₂CH₂N oder OCH₂CH₂CH₂N), 60.6 (OCH₂CH₂CH₂N oder OCH₂CH₂CH₂N), 129.0 (C-3/C-5, Phe), 129.9 (CH₃C=CH), 130.3 (C-2/C-6, Phe'), 133.6 (C-1, Naph'), 135.1 (C-3, Naph'), 136.1 (C-4, Naph'), 140.98 (CH₃C=CH), 140.99 (C-1, Phe), 141.2 (C-4, Phe), 143.0 (C-4a, Naph'), 144.5 (C-8a, Naph'), 146.6 (C-2, Naph'), 171.2 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, [D₈]THF): δ = -7.4, -7.3.

C ₂₆ H ₃₉ NO ₃ Si ₂ (469.8)	Ber.	C 66.48	H 8.37	N 2.98
	Gef.	C 66.5	H 8.5	N 3.0.

*(E)/(Z)-4-[2-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]-benzoesäure (Gemisch aus **11b** und (Z)-**11b**)*

Eine Mischung aus **29** (3.45 g, 8.16 mmol), Kaliumhydroxid (4.58 g, 81.6 mmol), Methanol (110 ml) und Wasser (37 ml) wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Dichlormethan (100 ml) und 2 M Salzsäure (45 ml) versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (15 mbar, 20 °C, 2 h) und aus Diethylether (210 ml) kristallisiert (Abkühlen der Lösung auf -20 °C und Kristallisation innerhalb von 6 Tagen). Der so erhaltene Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert, mit *n*-Pentan (2 × 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 5 h). Das Gemisch aus **11b** und (Z)-**11b** wurde in Form eines farblosen kristallinen Feststoffs in einer Ausbeute von 92% erhalten (2.96 g, 7.50 mmol; Mol-Verhältnis **11b**/(Z)-**11b** = 55:45, NMR-Analyse). — **11b**: ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.22–0.27 (m, 12 H, SiCH₃, Überlagerung durch das SiCH₃-Resonanzsignal von (Z)-**11b**), 1.02–1.04 (m, 4 H, SiCH₂C, Überlagerung durch das SiCH₂C-Resonanzsignal von (Z)-**11b**), 2.22 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 3 H, CH₃C=CH), 2.34–2.36 (m, 3 H, CCH₃), 6.40–6.45 (m, 1 H, CH₃C=CH), 7.30–7.32 (m, 1 H, H-1, Naph'), 7.34–7.37 (m, 1 H, H-4, Naph'), 7.49–7.55 (m, 2 H, H-3/H-5, Phe), 8.09–8.15 (m, 2 H, H-2/H-6, Phe), OH nicht detektiert. — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.42 (2 C, SiCH₃), -1.38 (2 C, SiCH₃), 7.86 (SiCH₂C), 7.91 (SiCH₂C), 19.9 (CCH₃), 20.4 (CH₃C=CH), 127.3 (C-1, Phe), 128.6 (CH₃C=CH), 129.4 (C-3/C-5, Phe), 130.4 (C-2/C-6, Phe), 133.03 (C-1, Naph'), 134.8 (C-3, Naph'), 135.8 (C-4, Naph'), 142.6 (CH₃C=CH), 143.2 (C-4a, Naph'), 144.2 (C-4, Phe), 144.9 (C-8a, Naph'), 145.7 (C-2, Naph'), 172.21 (C=O). — ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.4, -7.26. — (Z)-**11b**: ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.22–0.27 (m, 12 H, SiCH₃, Überlagerung durch das SiCH₃-

Resonanzsignal von **11b**), 1.02–1.04 (m, 4 H, SiCH₂C, Überlagerung durch das SiCH₂C-Resonanzsignal von **11b**), 2.09–2.11 (m, 3 H, CCH₃), 2.19 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 3 H, CH₃C=CH), 6.54–6.59 (m, 1 H, CH₃C=CH), 6.91–6.97 (m, 2 H, H-3/H-5, Phe), 7.20 (s, 1 H, H-1, Naph'), 7.32–7.34 (m, 1 H, H-4, Naph'), 7.76–7.82 (m, 2 H, H-2/H-6, Phe), OH nicht detektiert. — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.42 (2 C, SiCH₃), -1.38 (2 C, SiCH₃), 7.87 (SiCH₂C), 7.91 (SiCH₂C), 19.2 (CCH₃), 27.8 (CH₃C=CH), 126.5 (CH₃C=CH), 126.8 (C-1, Phe), 128.4 (C-3/C-5, Phe), 130.2 (C-2/C-6, Phe), 132.97 (C-1, Naph'), 134.2 (C-3, Naph'), 135.9 (C-4, Naph'), 141.7 (CH₃C=CH), 143.1 (C-4a, Naph'), 143.76 (C-4, Phe), 143.80 (C-8a, Naph'), 145.1 (C-2, Naph'), 172.18 (C=O). — ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -7.32, -7.28.

C ₂₃ H ₃₀ O ₂ Si ₂ (394.7)	Ber.	C 70.00	H 7.66
	Gef.	C 70.1	H 7.7

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3,2-dioxaborolan (12)

Eine Lösung von Octacarbonyldicobalt(0) (Co₂(CO)₈; 10.3 g, 30.1 mmol) in *m*-Xylol (120 ml) wurde bei 20 °C unter starkem Rühren zu einer Lösung von **31** (5.00 g, 30.1 mmol) in *m*-Xylol (100 ml) gegeben, und das Gemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde eine weitere Portion von **30** (17.6 g, 90.5 mmol) zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der schwarze, zähflüssige Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 70 × 5 cm; Kieselgel (32–63 μm, ICN 02826), 400 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (96:4 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der braune ölige Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (110–190 °C/0.02 mbar), und der so erhaltene Feststoff wurde aus siedendem *n*-Hexan (2.5 ml) umkristallisiert (Kristallisation bei 20 °C über einen Zeitraum von 7 Tagen). Danach wurde nochmals aus *n*-Hexan umkristallisiert. Der so erhaltene Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert, mit kaltem (0 °C) *n*-Hexan (1 ml) gewaschen und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Verbindung **12** wurde in einer Ausbeute von 10% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (1.10 g, 3.05 mmol); Smp. 133–134 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.36 (s, 6 H, SiCH₃), 0.38 (s, 6 H, SiCH₃), 1.13 (s, 4 H, SiCH₂C), 1.23 (s, 12 H, C(CH₃)₂), 2.88 (s, 3 H, CCH₃), 7.57–7.61 (m, 1 H, H-4, Naph'), 8.56–8.60 (m, 1 H, H-1, Naph'). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -1.5 (SiCH₃), -1.3 (SiCH₃), 8.0 (SiCH₂C), 8.2 (SiCH₂C), 22.8 (CCH₃), 24.9 (C(CH₃)₂), 83.3 (C(CH₃)₂), 135.3 (C-1, Naph'), 141.2

(C-3, Naph'), 142.0 (C-4, Naph'), 144.8 (C-4a, Naph'), 149.2 (C-8a, Naph'), C-2 Naph' nicht detektiert. — ^{11}B -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.3$. — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.4, -7.1$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BO}_2\text{Si}_2$ (360.5)	Ber.	C 63.31	H 9.23
	Gef.	C 63.3	H 9.1

3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (13)

Eine 30%ige Lösung von Wasserstoffperoxid in Wasser (1.14 ml, 11.1 mmol H_2O_2) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 3 min zu einem Gemisch aus **12** (400 mg, 1.11 mmol) in Tetrahydrofuran (16 ml) und Natriumhydroxid (1.25 g, 31.2 mmol) in Wasser (13 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 20 °C gerührt, dann wurde mit Diethylether (24 ml) und Wasser (24 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (4 × 25 ml). Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 2 h). Im Anschluss wurde dieser aus *n*-Hexan (3 ml) (Kristallisation bei -20 °C über einen Zeitraum von 8 Tagen) kristallisiert und sodann aus *n*-Hexan umkristallisiert. Der so erhaltene Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert, mit kaltem (0 °C) *n*-Hexan (1 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 3 h). Verbindung **13** wurde in einer Ausbeute von 62% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (173 mg, 691 μmol); Smp. 138–139 °C. — ^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.17\text{--}0.19$ (m, 12 H, SiCH_3), 0.96 (s, 4 H, SiCH_2C), 2.22–2.25 (m, 3 H, CCH_3), 4.6 (br. s, 1 H, OH), 6.86–6.89 (s, 1 H, H-1, Naph'), 7.22–7.24 (m, 1 H, H-4, Naph'). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.5$ (SiCH_3), -1.3 (SiCH_3), 7.5 (SiCH_2C), 7.7 (SiCH_2C), 15.6 (CCH_3), 119.6 (C-1, Naph'), 124.1 (C-3, Naph'), 136.7 (C-4, Naph'), 136.9 (C-4a, Naph'), 145.2 (C-8a, Naph'), 154.0 (C-2, Naph'). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.4, -6.8$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{OSi}_2$ (250.5)	Ber.	C 62.34	H 8.85
	Gef.	C 62.2	H 8.6

Methyl-4-[3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl]ethenyl]benzoat (14)

Zu einer Lösung von **12** (600 mg, 1.66 mmol) in Tetrahydrofuran (16 ml) wurden bei 20 °C unter Rühren nacheinander $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (48.6 mg, 69.2 μmol), **32** (430 mg, 1.39 mmol) und eine 2 M wässrige Natriumcarbonat-Lösung (4.80 ml, 9.60 mmol Na_2CO_3) gegeben. Das Gemisch wurde 2 h

bei 20 °C gerührt, dann wurde eine zusätzliche Portion **32** (200 mg, 645 µmol) zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 3 h bei 20 °C gerührt. Das Gemisch wurde mit Wasser (20 ml) versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 1 h) und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 70 × 5 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 400 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (90:10 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in siedendem *n*-Hexan (2 ml) gelöst und das Produkt bei 0 °C über einen Zeitraum von 2 h kristallisiert. Der Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert, mit kaltem (–20 °C) *n*-Hexan (0.5 ml) gewaschen und im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet. Verbindung **14** wurde in einer Ausbeute von 86% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (560 mg, 1.42 mmol); Smp. 129–130 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.22 (s, 6 H, SiCH₃), 0.25 (s, 6 H, SiCH₃), 1.04 (s, 4 H, SiCH₂C), 1.98–2.00 (m, 3 H, CCH₃), 3.88 (s, 3 H, C(O)OCH₃), 5.31 (d, ²J_{HH} = 1.2 Hz, 1 H, C=CH_AH_X), 5.87 (d, ²J_{HH} = 1.2 Hz, 1 H, C=CH_AH_X), 7.30–7.38 (m, 4 H, *H*-3/*H*-5, Phe' (= 1-(Methoxycarbonyl)phenyl), *H*-1/*H*-4, Naph'), 7.92–7.97 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, Phe'). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = –1.42 (2 C, SiCH₃), –1.40 (2 C, SiCH₃), 7.86 (SiCH₂C), 7.89 (SiCH₂C), 20.2 (CCH₃), 52.3 (C(O)OCH₃), 117.2 (C=CH₂), 126.8 (*C*-3/*C*-5, Phe'), 129.6 (*C*-1, Phe'), 129.9 (*C*-2/*C*-6, Phe'), 135.1 (*C*-1, Naph'), 135.7 (*C*-4, Naph'), 136.0 (*C*-3, Naph'), 141.1 (*C*-2, Naph'), 143.3 (*C*-4a, Naph'), 145.4 (*C*-4, Phe'), 145.7 (*C*-8a, Naph'), 149.4 (C=CH₂), 167.0 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = –7.1, –7.0.

C ₂₃ H ₃₀ O ₂ Si ₂ (394.7)	Ber.	C 70.00	H 7.66
	Gef.	C 70.0	H 7.5

1-(3-Ethyl-5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (Versalide, 16a)

Diese Verbindung wurde von der Givaudan Schweiz AG zur Verfügung gestellt.

Zum Zwecke der biologischen und olfaktorischen Studien wurde **16a** (450 mg) lediglich aus Ethanol umkristallisiert (3 ml; Kristallisation bei –20 °C über einen Zeitraum von 16 h). Die Reinheitskontrolle erfolgte über GC- und NMR-Analysen.

1-(3-Ethyl-5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (Disila-versalide, **16b**)

Eine Lösung von Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) ($\text{CpCo}(\text{CO})_2$; 3.28 g, 18.2 mmol) in *m*-Xylol (50 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 7 h zu einer siedenden Lösung von **30** (14.2 g, 73.0 mmol), **41** (7.00 g, 72.8 mmol) und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (3.28 g, 18.2 mmol) in *m*-Xylol (50 ml) getropft (Um einer thermischen Zersetzung des $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Katalysators vorzubeugen, wurde dieser über ein 20 cm langes Glasrohr zugetropft). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck über eine Vigreux-Kolonnen (30 cm) abdestilliert (56 °C/53 mbar) und der schwarze, zähflüssige Rückstand wurde in eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte gegeben (Frittendimensionen, 6 × 8 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 200 g). Mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat (95:5 (v/v), 4 × 200 ml) wurde das Produkt aus dem Rückstand gewaschen, die Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 60 × 5.0 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 500 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (95:5 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation (140–180 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das erhaltene gelbliche Öl wurde aus Methanol auskristallisiert (10 ml; Kristallisation bei 4 °C über einen Zeitraum von 5 Tagen) und das Produkt danach zweimal aus Methanol umkristallisiert. Der erhaltene Feststoff durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 4 h). Verbindung **16b** wurde in einer Ausbeute von 24% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (5.08 g, 17.5 mmol); Smp. 38–39 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.221 (s, 6 H, SiCH_3), 0.225 (s, 6 H, SiCH_3), 1.00 (s, 4 H, SiCH_2C), 1.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.57 (s, 3 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.82 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 7.35–7.37 (m, 1 H, *H*-4, Naph'), 7.65–7.65 (m, 1 H, *H*-1, Naph'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = -1.7 (2 C, SiCH_3), -1.5 (2 C, SiCH_3), 7.36 (SiCH_2C), 7.43 (SiCH_2C), 16.0 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 27.1 (CH_2CH_3), 30.0 (CH_2CH_3), 133.1 (*C*-1, Naph'), 135.5 (*C*-4, Naph'), 137.9 (*C*-2, Naph'), 142.8 (*C*-3, Naph'), 142.9 (*C*-8a, Naph'), 150.3 (*C*-4a, Naph'), 203.0 ($\text{C}=\text{O}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): δ = -6.8, -6.7.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ (290.6)	Ber.	C 66.14	H 9.02
	Gef.	C 66.3	H 9.0

1-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (17a)

Zu einer Lösung von **39** (14.0 g, 69.2 mmol) und Acetylchlorid (5.75 g, 73.3 mmol) in Dichlormethan (100 ml) wurde bei 20 °C unter starkem Rühren Aluminiumchlorid (10.3 g, 77.2 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt und dann mit Eiswasser (200 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Hexan/Ethylacetat (50:50 (v/v); 3 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) und dann mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und schließlich über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 60 × 5 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 480 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (90:10 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Öl wurde mittels Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (100–170 °C/0.2 mbar) und das Destillat in Methanol (30 ml) gelöst. Die Lösung wurde dann auf –20 °C abgekühlt, worauf sich innerhalb von 16 h ein farbloser feinkristalliner Feststoff bildete. Dieser wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 3 h). Verbindung **17a** wurde in einer Ausbeute von 87% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (14.7 g, 60.2 mmol); Smp. 62–63 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.28 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.68 (s, 4 H, CH₂CCH₃), 2.47–2.48 (m, 3 H, CCH₃), 2.55 (s, 3 H, C(O)CH₃), 7.12–7.14 (m, 1 H, *H*-4, Naph), 7.64–7.65 (m, 1 H, *H*-1, Naph). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 21.5 (CCH₃), 29.3 (C(O)CH₃), 31.5 (2 C, CH₂CCH₃), 31.8 (2 C, CH₂CCH₃), 33.9 (CH₂CCH₃), 34.3 (CH₂CCH₃), 34.8 (CH₂CCH₃), 34.9 (CH₂CCH₃), 128.2 (*C*-1, Naph), 130.1 (*C*-4, Naph), 135.1 (*C*-2, Naph), 135.3 (*C*-3, Naph), 142.3 (*C*-8a, Naph), 149.0 (*C*-4a, Naph), 201.3 (C=O).

C ₁₇ H ₂₄ O (244.4)	Ber.	C 83.55	H 9.90
	Gef.	C 83.8	H 9.9

1-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (17b)

Eine Lösung von Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) (CpCo(CO)₂; 7.68 g, 42.7 mmol) in *m*-Xylol (50 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 7 h zu einer siedenden Lösung von **30** (33.1 g, 170 mmol), **42** (14.0 g, 171 mmol) und CpCo(CO)₂ (7.68 g, 42.7 mmol) in *m*-Xylol (50 ml) getropft (Um einer thermischen Zersetzung des CpCo(CO)₂-Katalysators vorzubeugen, wurde dieser über ein 20 cm langes Glasrohr zugetropft). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck

entfernt und der schwarze, zähflüssige Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 70 × 5.0 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 450 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (95:5 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und durch Kugelrohrdestillation (140–200 °C/0.4 mbar) weiter gereinigt. Danach wurde das Destillat erneut säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 80 × 3 cm; Kieselgel (0.15–0.40 µm, Merck 1.15111), 240 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (90:10 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (DC- und GC-Kontrolle) wurden vereinigt, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (150–180 °C/ 0.4 mbar). Das Destillat wurde aus Methanol auskristallisiert (20 ml; Kristallisation bei –20 °C über einen Zeitraum von 6 Tagen) und anschließend aus Methanol umkristallisiert. Der so erhaltene Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 3 h). Verbindung **17b** wurde in einer Ausbeute von 26% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (12.4 g, 44.8 mmol); Smp. 30–31 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.22 (s, 6 H, SiCH₃), 0.23 (s, 6 H, SiCH₃), 1.00 (s, 4 H, SiCH₂C), 2.48–2.50 (m, 3 H, CCH₃), 2.57 (s, 3 H, C(O)CH₃), 7.32–7.34 (m, 1 H, *H*-4, Naph'), 7.71–7.73 (m, 1 H, *H*-1, Naph'). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –1.7 (2 C, SiCH₃), –1.5 (2 C, SiCH₃), 7.3 (SiCH₂C), 7.4 (SiCH₂C), 21.5 (CCH₃), 29.6 (C(O)CH₃), 133.5 (*C*-1, Naph'), 137.0 (*C*-4, Naph'), 137.1 (*C*-3, Naph'), 137.6 (*C*-2, Naph'), 142.9 (*C*-8a, Naph'), 150.6 (*C*-4a, Naph'), 202.3 (C=O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = –6.8, –6.7.

C ₁₅ H ₂₄ OSi ₂ (276.5)	Ber.	C 65.15	H 8.75
	Gef.	C 65.2	H 8.8

1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (18a)

Zu einer Lösung von **40a** (15.0 g, 79.7 mmol) und Acetylchlorid (6.49 g, 82.7 mmol) in 1,2-Dichlorethan (100 ml) wurde bei 20 °C unter starkem Rühren Aluminiumchlorid (11.7 g, 87.7 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und dann mit Eiswasser (200 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3 × 100 ml; 50:50 (v/v)) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, zunächst mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) und dann mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen (100 ml) und schließlich über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel

gereinigt (Säulendimensionen, 60 × 5 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 450 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (90:10 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (150–200 °C/0.4 mbar) und das so erhaltene Destillat aus Methanol auskristallisiert (20 ml; Kristallisation bei –20 °C über einen Zeitraum von 5 Tagen). Verbindung **18a** wurde in einer Ausbeute von 75% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (13.8 g, 59.9 mmol); Smp. 26–27 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.30 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.69 (s, 4 H, CH₂CCH₃), 2.55 (s, 3 H, C(O)CH₃), 7.37 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1 H, *H*-4, Naph), 7.67 (dd, ³J_{HH} = 8.3 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, *H*-3, Naph), 7.92 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, *H*-1, Naph). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 26.5 (C(O)CH₃), 31.6 (2 C, CH₂CCH₃), 31.8 (2 C, CH₂CCH₃), 34.4 (CH₂CCH₃), 34.67 (CH₂CCH₃), 34.74 (CH₂CCH₃), 34.9 (CH₂CCH₃), 125.6 (*C*-3, Naph), 126.7 (*C*-1, Naph), 126.8 (*C*-4, Naph), 134.7 (*C*-2, Naph), 145.3 (*C*-8a, Naph), 150.8 (*C*-4a, Naph), 198.1 (C=O).

C ₁₆ H ₂₂ O (230.4)	Ber.	C 83.43	H 9.63
	Gef.	C 83.8	H 9.9

1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanon (18b)

Zu einer Lösung von Oxalylchlorid (960 mg, 7.56 mmol) in Dichlormethan (15 ml) wurde bei –55 °C (±5 °C) unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von Dimethylsulfoxid (1.23 g, 15.7 mmol) in Dichlormethan (8 ml) getropft. Nachdem die Reaktionsmischung 30 min bei –55 °C (±5 °C) gerührt wurde, tropfte man bei –55 °C (±5 °C) unter Rühren innerhalb von 1 h eine Lösung von **44** (1.82 g, 6.88 mmol) in Dichlormethan (8 ml) hinzu und rührte weitere 30 min bei –55 °C (±5 °C). Schließlich wurde innerhalb von 1 h bei –55 °C (±5 °C) Triethylamin (3.48 g, 34.4 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h gerührt, wobei es langsam auf 5 °C erwärmt wurde. Dann wurde die Mischung mit Wasser gewaschen (2 × 25 ml), die organische Phase wurde abgetrennt, die erste wässrige Waschlösung (A) wurde mit Diethylether extrahiert (25 ml), und mit dem so erhaltenen etherischen Extrakt wurde die zweite wässrige Waschlösung (B) extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrigen Phasen A und B wurden in gleicher Reihenfolge mit einer frischen Portion Diethylether extrahiert (25 ml). Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 52 × 3.5 cm; Kieselgel (15–40 µm, Merck 1.15111), 180 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (80:20 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-

Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (90–100 °C/0.4 mbar) weiter gereinigt. Danach wurde das Destillat weiter säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 48 × 2.5 cm; Kieselgel (15–40 µm, Merck 1.15111), 90 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (90:10 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (DC- und GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (100–110 °C/0.8 mbar). Das erhaltene Destillat wurde aus Ethanol auskristallisiert (10 ml; Kristallisation bei –78 °C über einen Zeitraum von 10 h) und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Der Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert und im Vakuum getrocknet (0.001 mbar, 20 °C, 3 h). Nach Erwärmen auf 20 °C wurde Verbindung **18b** in einer Ausbeute von 83% als farbloses Öl erhalten (1.50 g, 5.71 mmol). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (s, 6 H, SiCH₃), 0.25 (s, 6 H, SiCH₃), 1.02 (s, 4 H, SiCH₂C), 2.58 (s, 3 H, CCH₃), 7.58 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, 1 H, *H*-4, Naph'), 7.84 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, *H*-3, Naph'), 8.03 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, 1 H, *H*-1, Naph'). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –1.7 (SiCH₃), –1.6 (SiCH₃), 7.3 (SiCH₂C), 7.4 (SiCH₂C), 26.6 (CCH₃), 127.4 (*C*-3, Naph'), 132.5 (*C*-1, Naph'), 133.6 (*C*-4, Naph'), 136.1 (*C*-2, Naph'), 146.5 (*C*-8a, Naph'), 152.7 (*C*-4a, Naph'), 198.7 (C=O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = –6.3 (2 Si).

C ₁₄ H ₂₂ OSi ₂ (262.5)	Ber.	C 64.06	H 8.45
	Gef.	C 64.3	H 8.3

(2*R*,4*R*)- und (2*S*,4*R*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (**19a** und **19b**)

Ein Gemisch aus **18a** (7.57 g, 32.9 mmol), (2*R*)-Propan-1,2-diol (5.00 g, 65.7 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure–Monohydrat (100 mg, 526 µmol) und Toluol (60 ml) wurde am Wasserabscheider für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 20 °C gekühlt und mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Toluol (3 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 3.5 cm; Kieselgel (15–40 µm, Merck 1.15111), 250 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck

vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation (100–150 °C/0.2 mbar) gereinigt. Ein Gemisch aus **19a** und **19b** (Mol-Verhältnis **19a/19b** = ca. 6:4; GC-Analyse) wurde in einer Ausbeute von 75% als farbloses Öl erhalten (7.15 g, 24.8 mmol).

C ₁₉ H ₂₈ O ₂ (288.4)	Ber.	C 79.12	H 9.78
	Gef.	C 79.2	H 9.9

Trennung von **19a** und **19b**: Ein Gemisch aus **19a** und **19b** wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (Säulendimensionen, 50 × 3.5 cm; Kieselgel (15–40 µm, Merck 1.15111), 250 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) von **19a** (→ Lösung A) wurden vereinigt, sowie auch jene, die **19b** (→ Lösung B) enthielten. Das Lösungsmittel der Lösung A wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (100–140 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 2.5 cm; Kieselgel (15–40 µm, Merck 1.15111), 85 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (96:4:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation (100–140 °C/0.2 mbar) gereinigt. Verbindung **19a** wurde in einer Ausbeute von 12% (bezogen auf **18a**) als farbloses Öl erhalten (1.10 g, 3.81 mmol). Die Isolierung von **19b** erfolgte analog zu **19a** ausgehend von der Lösung B. Verbindung **19b** wurde in einer Ausbeute von 6% (bezogen auf **18a**) als farbloses Öl erhalten (550 mg, 1.91 mmol).

Daten für **19a**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.16 (δ_A), 3.43 (δ_M), 3.79 (δ_X) und 3.99 (δ_Y) (6 H, A₃MX_Y-System, ³J_{AY} = 6.1 Hz, ²J_{MX} = 7.4 Hz, ³J_{MY} = 6.6 Hz, ³J_{XY} = 6.5 Hz, OCH_Y(C(H_A)₃)CH_MH_XO), 1.34 (s, 6 H, CCH₃), 1.417 (s, 3 H, CCH₃), 1.420 (s, 3 H, CCH₃), 1.68–1.72 (m, 4 H, CCH₂), 1.92 (s, 3 H, C(O)₂CH₃), 7.41 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, *H*-4, Naph), 7.62 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, *H*-3, Naph), 7.86 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, *H*-1, Naph). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 19.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 29.2 (C(O)₂CH₃), 32.0 (2 C, CCH₃), 32.1 (2 C, CCH₃), 34.2 (CCH₃), 34.4 (CCH₃), 35.4 (CCH₂), 35.5 (CCH₂), 71.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 72.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 109.6 (C(O)₂CH₃), 123.3 (*C*-3, Naph), 123.5 (*C*-1, Naph), 126.7 (*C*-4, Naph), 142.1 (*C*-2, Naph), 144.1 (*C*-4a, Naph), 144.6 (*C*-8a, Naph).

Spezifische optische Drehung (DMSO, *c* = 1.00): [α]_D²⁰ = –25.3.

C ₁₉ H ₂₈ O ₂ (288.4)	Ber.	C 79.12	H 9.78
	Gef.	C 79.2	H 9.8

Daten für **19b**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (δ_A), 3.26 (δ_M), 3.90 (δ_X) und 4.21 (δ_Y) (6 H, A₃MX_Y-System, ³J_{AY} = 6.1 Hz, ²J_{MX} = 8.0 Hz, ³J_{MY} = 7.8 Hz, ³J_{XY} = 5.8 Hz,

OCH_Y(C(H_A)₃)CH_MH_XO), 1.330 (s, 3 H, CCH₃), 1.333 (s, 3 H, CCH₃), 1.41 (s, 3 H, CCH₃), 1.42 (s, 3 H, CCH₃), 1.68–1.72 (m, 4 H, CCH₂), 1.87 (s, 3 H, C(O)₂CH₃), 7.39 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1 H, H-4, Naph), 7.66 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-3, Naph), 7.91 (d, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-1, Naph). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 18.3 (OCH(CH₃)CH₂O), 28.9 (C(O)₂CH₃), 31.97 (CCH₃), 31.99 (CCH₃), 32.0 (CCH₃), 32.1 (CCH₃), 34.2 (CCH₃), 34.5 (CCH₃), 35.46 (CCH₂), 35.53 (CCH₂), 71.2 (OCH(CH₃)CH₂O), 73.1 (OCH(CH₃)CH₂O), 109.6 (C(O)₂CH₃), 123.3 (C-3, Naph), 123.6 (C-1, Naph), 126.6 (C-4, Naph), 142.9 (C-2, Naph), 144.1 (C-4a, Naph), 144.4 (C-8a, Naph).
Spezifische optische Drehung (DMSO, c = 1.00): [α]_D²⁰ = –20.5

C ₁₉ H ₂₈ O ₂ (288.4)	Ber.	C 79.12	H 9.78
	Gef.	C 79.3	H 9.8

(2*R*,4*S*)- und (2*S*,4*S*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (**19c** und **19d**)

Die Synthese, Aufarbeitung und Trennung des Gemisches aus **19c** und **19d** erfolgte analog zu der für **19a** und **19b** formulierten Vorschrift, jedoch unter Verwendung von (2*S*)-Propan-1,2-diol (5.00 g, 65.7 mmol) anstelle von (2*R*)-Propan-1,2-diol. Ein Gemisch aus **19c** und **19d** (Mol-Verhältnis **19c**/**19d** = ca. 4:6; GC-Analyse) wurde in einer Ausbeute von 71% als farbloses Öl erhalten (6.77 g, 23.5 mmol).

C ₁₉ H ₂₈ O ₂ (288.4)	Ber.	C 79.12	H 9.78
	Gef.	C 79.1	H 9.9

Trennung von **19c** und **19d**: Ein Gemisch aus **19c** und **19d** wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (Säulendimensionen, 50 × 3.5 cm; Kieselgel (15–40 μm, Merck 1.15111), 250 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) von **19c** (→ Lösung A) wurden vereinigt, sowie auch jene, die **19d** (→ Lösung B) enthielten. Das Lösungsmittel der Lösung A wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (100–140 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 2.5 cm; Kieselgel (15–40 μm, Merck 1.15111), 85 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (96:4:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (100–140 °C/0.2 mbar) gereinigt. Verbindung **19c** wurde in einer Ausbeute von 9% (bezogen auf **18a**) als farbloses Öl erhalten (900 mg, 3.12 mmol). Die Isolierung von **19d**

erfolgte analog zu **19c** ausgehend von der Lösung B. Verbindung **19d** wurde in einer Ausbeute von 10% (bezogen auf **18a**) als farbloses Öl erhalten (960 mg, 3.33 mmol).

Daten für **19c**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für **19b** ermittelten Werten überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_D^{20} = +20.5$.

C ₁₉ H ₂₈ O ₂ (288.4)	Ber.	C 79.12	H 9.78
	Gef.	C 79.2	H 10.0

Daten für **19d**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für **19a** ermittelten Werten überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_D^{20} = +25.3$.

C ₁₉ H ₂₈ O ₂ (288.4)	Ber.	C 79.12	H 9.78
	Gef.	C 79.3	H 9.8

(2R,4R)- und (2S,4R)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20a und 20b)

Ein Gemisch aus **18b** (4.00 g, 15.2 mmol), (2*R*)-Propan-1,2-diol (3.71 g, 48.8 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure–Monohydrat (70.0 mg, 368 μmol) und Toluol (60 ml) wurde am Wasserabscheider für 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 20 °C gekühlt und mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Toluol (3 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 80 × 3 cm; Kieselgel (32–63 μm, ICN 02826), 250 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation (100–140 °C/0.2 mbar) gereinigt. Ein Gemisch aus **20a** und **20b** (Mol-Verhältnis **20a/20b** = ca. 6:4; GC-Analyse) wurde in einer Ausbeute von 64% als farbloses Öl erhalten (3.11 g, 9.70 mmol).

C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂ (320.6)	Ber.	C 63.69	H 8.80
	Gef.	C 63.6	H 8.9

Trennung von **20a** und **20b**: Ein Gemisch aus **20a** und **20b** wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (Säulendimensionen, 80 × 3 cm; Kieselgel (32–63 μm, ICN 02826), 250 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) von **20a**(→ Lösung A) wurden vereinigt, sowie auch jene, die **20b** (→ Lösung B)

enthielten. Das Lösungsmittel der Lösung A wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (100–140 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das so erhaltene Öl wurde in *n*-Pentan (5 ml) gelöst und auf –45 °C gekühlt, wodurch sich über einen Zeitraum von 10 h farblose Kristalle bildeten, die anschließend aus *n*-Pentan umkristallisiert wurden. Verbindung **20a** wurde in einer Ausbeute von 19% (bezogen auf **18b**) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (920 mg, 2.87 mmol); Smp. 34–35 °C. Um Verbindung **20b** zu isolieren, wurde das Lösungsmittel der Lösung B unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 3 cm; Kieselgel (15–40 µm, Merck 1.15111), 90 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (96:4:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (100–150 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das so erhaltene Öl wurde in *n*-Pentan (1.5 ml) gelöst und auf –55 °C gekühlt, wodurch sich über einen Zeitraum von 10 h farblose Kristalle bildeten, die anschließend aus *n*-Pentan umkristallisiert wurden. Verbindung **20b** wurde in einer Ausbeute von 10% (bezogen auf **18b**) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (510 mg, 1.59 mmol); Smp. 37–38 °C.

Daten für **20a**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.34 (s, 6 H, SiCH₃), 0.38 (s, 3 H, SiCH₃), 0.39 (s, 3 H, SiCH₃), 1.12 (s, 4 H, SiCH₂C), 1.15 (δ_A), 3.41 (δ_M), 3.76 (δ_X) und 3.94 (δ_Y) (6 H, A₃MX_Y-System, ³J_{AY} = 6.1 Hz, ²J_{MX} = 7.4 Hz, ³J_{MY} = 6.6 Hz, ³J_{XY} = 6.5 Hz, OCH_Y(C(H_A)₃)CH_MH_XO), 1.90 (s, 3 H, C(O)₂CH₃), 7.64 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1 H, *H*-4, Naph'), 7.80 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, *H*-3, Naph'), 8.10 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1 H, *H*-1, Naph'). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –1.39 (2 C, SiCH₃), –1.35 (2 C, SiCH₃), 7.9 (SiCH₂C), 8.0 (SiCH₂C), 19.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 29.1 (C(O)₂CH₃), 71.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 72.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 109.5 (C(O)₂CH₃), 125.7 (*C*-3, Naph'), 130.4 (*C*-1, Naph'), 133.9 (*C*-4, Naph'), 144.5 (*C*-2, Naph'), 145.0 (*C*-4a, Naph'), 145.8 (*C*-8a, Naph'). — ²⁹Si-NMR (99.3 MHz, C₆D₆): δ = –7.4, –7.1.

Spezifische optische Drehung (DMSO, *c* = 1.00): [α]_D²⁰ = –23.5.

C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂ (320.6)	Ber.	C 63.69	H 8.80
	Gef.	C 63.8	H 8.8

Daten für **20b**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.327 (s, 3 H, SiCH₃), 0.330 (s, 3 H, SiCH₃), 0.38 (s, 3 H, SiCH₃), 0.39 (s, 3 H, SiCH₃), 1.05 (δ_A), 3.21 (δ_M), 3.88 (δ_X) und 4.20 (δ_Y) (6 H, A₃MX_Y-System, ³J_{AY} = 6.1 Hz, ²J_{MX} = 8.0 Hz, ³J_{MY} = 8.4 Hz, ³J_{XY} = 5.8 Hz, OCH_Y(C(H_A)₃)CH_MH_XO), 1.12 (s, 4 H, SiCH₂C), 1.85 (s, 3 H, C(O)₂CH₃), 7.63 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, 1 H, *H*-4, Naph'), 7.85 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, *H*-3, Naph'), 8.15 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1 H, *H*-1, Naph'). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –1.40 (SiCH₃), –1.39 (SiCH₃),

–1.37 (2 C, SiCH₃), 7.9 (SiCH₂C), 8.0 (SiCH₂C), 18.3 (OCH(CH₃)CH₂O), 29.0 (C(O)₂CH₃), 71.1 (OCH(CH₃)CH₂O), 73.2 (OCH(CH₃)CH₂O), 109.5 (C(O)₂CH₃), 125.7 (C-3, Naph'), 130.5 (C-1, Naph'), 133.7 (C-4, Naph'), 144.9 (C-2, Naph'), 145.4 (C-4a, Naph'), 145.5 (C-8a, Naph'). —
²⁹Si-NMR (99.3 MHz, C₆D₆): $\delta = -7.4, -7.1$.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -17.2$.

C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂ (320.6)	Ber.	C 63.69	H 8.80
	Gef.	C 64.0	H 8.6

(2R,4S)- und (2S,4S)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan (20c und 20d)

Die Synthese, Aufarbeitung und Trennung des Gemisches aus **20c** und **20d** erfolgte analog zu der für **20a** und **20b** formulierten Vorschrift, jedoch unter Verwendung von (2S)-Propan-1,2-diol (3.71 g, 48.8 mmol) anstelle von (2R)-Propan-1,2-diol. Ein Gemisch aus **20c** und **20d** (Mol-Verhältnis **20c/20d** = ca. 4:6; GC-Analyse) wurde in einer Ausbeute von 61% als gelbliches Öl erhalten (2.98 g, 9.30 mmol).

C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂ (320.6)	Ber.	C 63.69	H 8.80
	Gef.	C 63.7	H 8.7

Trennung von 20c und 20d: Ein Gemisch aus **20c** und **20d** wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (Säulendimensionen, 50 × 3.5 cm; Kieselgel (15–40 μm, Merck 1.15111), 190 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) von **20c** (→ Lösung A) wurden vereinigt, sowie auch jene, die **20d** (→ Lösung B) enthielten. Das Lösungsmittel der Lösung A wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (100–140 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das so erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 2.5 cm; Kieselgel (15–40 μm, Merck 1.15111), 85 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (96:4:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (100–150 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das so erhaltene Öl wurde in *n*-Pentan (1.5 ml) gelöst und auf –55 °C gekühlt, wodurch sich über einen Zeitraum von 10 h farblose Kristalle bildeten, die anschließend aus *n*-Pentan umkristallisiert wurden. Verbindung **20c** wurde in einer Ausbeute von 11% (bezogen auf **18b**) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (520 mg, 1.62 mmol); Smp. 37–38 °C. Um Verbindung **20d** zu isolieren, wurde das Lösungsmittel der

Lösung B unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand durch Kugelrohrdestillation (100–150 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das so erhaltene Öl wurde in *n*-Pentan (5 ml) gelöst und auf –40 °C gekühlt, wodurch sich über einen Zeitraum von 10 h farblose Kristalle bildeten, die anschließend aus *n*-Pentan umkristallisiert wurden. Verbindung **20d** wurde in einer Ausbeute von 24% (bezogen auf **18b**) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (1.15 g, 3.59 mmol); Smp. 34–35 °C.

Daten für **20c**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für **20b** ermittelten Werten überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17.2$.

C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂ (320.6)	Ber.	C 63.69	H 8.80
	Gef.	C 63.9	H 8.4

Daten von **20d**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit den für **20a** ermittelten Werten überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23.5$.

C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂ (320.6)	Ber.	C 63.69	H 8.80
	Gef.	C 64.0	H 8.5

4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilaheptan-1-ol (21)

Eine Lösung von **54** (6.10 g, 23.4 mmol) und Pyridinium-(4-methylbenzolsulfonat) (11.8 g, 47.0 mmol) in einem Gemisch aus Aceton (100 ml) und Wasser (100 ml) wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt und danach auf 20 °C abgekühlt und zu einer mit *n*-Pentan (100 ml) überschichteten gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (3 × 150 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (40–50 °C/0.02 mbar) und anschließende fraktionierende Destillation (28–29 °C/0.01 mbar) gereinigt. Verbindung **21** wurde in einer Ausbeute von 74% als farblose Flüssigkeit erhalten (3.51 g, 17.3 mmol); Sdp. 28–29 °C/0.001 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.37$ (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.03 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.14 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.61–0.69 (m, 2 H, SiCH₂CH₂C(O)H), 1.94–2.20 (m, 2 H, SiCH₂CH₂C(O)H), 9.50–9.53 (m, 1 H, SiCH₂CH₂C(O)H). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.8$ (Si(CH₃)₂), 1.4 (Si(CH₃)₃), 2.3 (SiCH₂Si), 9.5 (SiCH₂CH₂C(O)H), 38.4 (SiCH₂CH₂C(O)H), 200.9 (C=O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.3, 2.7$.

C ₉ H ₂₂ OSi ₂ (202.4)	Ber.	C 53.40	H 10.95
	Gef.	C 52.8	H 11.1

4,4,5,5,6-Pentamethyl-5-silaheptan-2-on (22)

Zu einer Suspension von Kupfer(I)iodid (9.30 g, 48.8 mmol) in Diethylether (100 ml) wurde bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren innerhalb von 30 min eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (61.0 ml, 97.6 mmol MeLi) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und sodann mit **58** (6.00 g, 32.5 mmol) versetzt. Es wurde weitere 3 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, danach auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem Gemisch aus einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (150 ml) und Diethylether (50 ml) gegeben und die resultierende Mischung bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($3 \times 100\text{ ml}$) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit einer gesättigten wässrigen Natriumchlorid-Lösung (100 ml) gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zunächst durch Kugelrohrdestillation ($60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}/0.2\text{ mbar}$) gereinigt und dann durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, $60 \times 3.5\text{ cm}$; Kieselgel (63–200 μm , ICN 02826), 150 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (70:30:2 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Portionen zu je 400 mg aufgeteilt, die anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt wurden (Säulendimensionen, $26 \times 2.5\text{ cm}$; Kieselgel LiChroprep RP-18 (25–40 μm , Merck 1.09303), 50 g; Eluens, Acetonitril). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation ($60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}/0.2\text{ mbar}$) gereinigt. Verbindung **22** wurde in einer Ausbeute von 28% als farblose Flüssigkeit erhalten (1.84 g, 9.18 mmol). — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.05$ (s, 6 H, SiCH₃), 0.94–1.04 (m, 1 H, SiCH(CH₃)₂), 1.06–1.09 (m, 6 H, SiCH(CH₃)₂), 1.15 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 1.82 (s, 3 H, C(O)CH₃), 2.19 (s, 2 H, CCH₂C). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.2$ (2 C, SiCH₃), 12.0 (SiCH(CH₃)₂), 19.3 (2 C, SiCH(CH₃)₂), 20.6 (C(CH₃)₂), 24.3 (C(CH₃)₂), 32.0 (C(O)CH₃), 51.7 (CCH₂C), 206.9 (C=O) — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.1$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (200.4)	Ber.	C 65.93	H 12.07
	Gef.	C 65.9	H 11.9

4,4,6,6-Tetramethylheptan-2-on (23a)

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (1.61 g, 66.2 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde innerhalb von 1 h unter Rühren eine Lösung von **59** (10.0 g, 66.2 mmol) in Diethylether (60 ml)

getropft, wodurch die Reaktionsmischung leicht siedete. Die Mischung wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt, im Anschluss auf 20 °C abgekühlt und dann unter Rühren bei –45 °C innerhalb von 1 h zu einer Suspension von Kupfer(I)iodid (6.30 g, 33.1 mmol) in Diethylether (50 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei –45 °C gerührt und dann tropfenweise bei –45 °C innerhalb von 45 min mit einer Lösung von 4-Methylpent-3-en-2-on (2.17 g, 22.1 mmol) in Diethylether (50 ml) versetzt. Die Mischung wurde 2 h bei –45 °C gerührt, auf 20 °C erwärmt und dann weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in ein Gemisch aus einer 25%igen wässrigen Ammoniak-Lösung (25 ml) und einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (250 ml) gegeben und das resultierende Gemisch 1 h bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 2.5 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 80 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (85:15 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (20–30 °C/0.02 mbar) gereinigt. Verbindung **23a** wurde in einer Ausbeute von 63% als farblose Flüssigkeit erhalten (2.36 g, 13.9 mmol). — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.06 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 1.52 (s, 2 H, CCH₂C), 1.81 (s, 3 H, CH₂C(O)CH₃), 2.17 (s, 2 H, CH₂C(O)CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 29.5 (C(CH₃)₂), 31.8 (CH₂C(O)CH₃), 32.0 (C(CH₃)₃), 32.3 (C(CH₃)₂), 35.1 (C(CH₃)₃), 53.9 (CCH₂C), 55.5 (CH₂C(O)CH₃), 206.2 (C=O). IR: $\tilde{\nu}$ = 1719 cm⁻¹.

C ₁₁ H ₂₂ O (170.3)	Ber.	C 77.58	H 13.02
	Gef.	C 77.3	H 13.2

4,4,6,6-Tetramethyl-6-silaheptan-2-on (23b)

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (4.95 g, 204 mmol) in Diethylether (5 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 40 min eine Lösung von **52** (25.0 g, 204 mmol) in Diethylether (100 ml) getropft, wodurch die Reaktionsmischung leicht siedete. Die Mischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt, im Anschluss auf 20 °C abgekühlt und dann unter Rühren bei –45 °C innerhalb von 45 min zu einer Suspension von Kupfer(I)iodid (19.4 g, 102 mmol) in Diethylether (50 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1.5 h bei –45 °C gerührt und dann tropfenweise bei –45 °C innerhalb von 1 h mit einer Lösung von 4-Methylpent-3-en-2-on (5.00 g, 50.9 mmol) in Diethylether (20 ml)

versetzt. Die Mischung wurde 2 h bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in ein Gemisch aus einer 25%igen wässrigen Ammoniak-Lösung (100 ml), einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (300 ml) und Diethylether (100 ml) gegeben und das resultierende Gemisch 1 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($3 \times 150\text{ ml}$) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung (100 ml) gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, $50 \times 3.5\text{ cm}$; Kieselgel (15–40 μm , Merck 1.15111), 190 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (90:10 (v/v))). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation ($20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}/0.02\text{ mbar}$) gereinigt. Verbindung **23b** wurde in einer Ausbeute von 65% als farblose Flüssigkeit erhalten (6.17 g, 33.1 mmol). — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.15$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.92 (s, 2 H, SiCH_2C), 1.16 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.83 (s, 3 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.15 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 30.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.8 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 31.9 (SiCH_2C), 33.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 56.8 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 206.2 ($\text{C}=\text{O}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.4$. IR: $\tilde{\nu} = 1719\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (186.4)	Ber.	C 64.45	H 11.90
	Gef.	C 64.1	H 11.5

4,4,6,6-Tetramethyl-4,6-disilaheptan-2-on (23d)

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (873 mg, 35.9 mmol) in Diethylether (5 ml) wurde innerhalb von 1 h eine Lösung von **60** (7.00 g, 35.9 mmol) in Diethylether (50 ml) getropft, wodurch die Reaktionsmischung leicht siedete. Die Mischung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, im Anschluss auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und dann unter Rühren bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 90 min zu einer Lösung von Essigsäureanhydrid (3.49 g, 34.2 mmol) in Diethylether (40 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 5 h auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, das Kühlbad wurde durch ein Eisbad ersetzt, und es wurde nacheinander mit einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (120 ml) und Wasser (20 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($3 \times 75\text{ ml}$) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation ($20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}/0.02\text{ mbar}$) und anschließende Destillation gereinigt. Verbindung **23d** wurde in einer

Ausbeute von 83% als farblose Flüssigkeit erhalten (5.73 g, 28.3 mmol); Sdp. 29–30 °C/0.02 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = −0.24 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.12 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.15 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.91 (s, 3 H, CH₂C(O)CH₃), 2.08 (s, 2 H, CH₂C(O)CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = −0.1 (Si(CH₃)₂), 1.3 (Si(CH₃)₃), 2.8 (SiCH₂Si), 31.7 (CH₂C(O)CH₃), 39.7 (CH₂C(O)CH₃), 204.4 (C=O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.0, 0.6. IR: $\tilde{\nu}$ = 1692 cm^{−1}.

C ₉ H ₂₂ OSi ₂ (202.4)	Ber.	C 53.40	H 10.95
	Gef.	C 53.4	H 10.8

1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1H-inden (24)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [16] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Methyl-5-[(1,1,3,3,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)methyl]-2-furoat (25)

Eine Lösung von **24** (1.50 g, 7.97 mmol) und Methyl-5-(chlormethyl)-2-furoat (1.40 g, 8.02 mmol) in Dichlormethan (15 ml) wurde unter starkem Rühren portionsweise mit Aluminiumchlorid (2.12 g, 15.9 mmol) versetzt und das Gemisch anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde es in ein Gemisch aus Wasser (50 ml) und Ethylacetat (50 ml) gegeben, das entstandene 2-Phasensystem wurde auf 0 °C gekühlt und mit 37%iger Salzsäure (200 µl) versetzt, und das Gemisch wurde dann 15 min bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert (3 × 50 ml). Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Wasser (50 ml) (A) gewaschen. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Natriumchlorid-Lösung (50 ml) (B) gewaschen. Die wässrigen Phasen A und B wurden in gleicher Reihenfolge mit Ethylacetat (2 × 20 ml) extrahiert, wie dies in der vorhergehenden Aufarbeitungssequenz geschah, und die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 80 × 3.5 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 240 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (92:8 (v/v))). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde in *n*-Hexan (4 ml) gelöst. Die Lösung wurde auf −20 °C abgekühlt, worauf sich über einen Zeitraum von einem Tag farblose Kristalle bildeten. Diese wurden abfiltriert, mit kaltem (−20 °C) *n*-Pentan (3 × 2 ml) gewaschen und anschließend im

Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet, wodurch man 344 mg **25** erhielt. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge konnten weitere 359 mg **25** isoliert werden. Verbindung **25** wurde in einer Ausbeute von 27% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (703 mg, 2.15 mmol); Smp. 90–91 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.27 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.29 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.90 (s, 2 H, CCH₂C), 2.26 (s, 3 H, CCH₃), 3.82 (s, 3 H, C(O)OCH₃), 4.00 (s, 2 H, CCH₂C), 6.00–6.05 (m, 2 H, H-4, Mef (= Methyl-2-fuorat), 6.90–6.94 (m, 2 H, H-1/H-4, Ind), 7.04–7.09 (m, 1 H, H-3, Mef). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 19.7 (CCH₃), 31.6 (CH₂CCH₃), 31.7 (CH₂CCH₃), 33.0 (CCH₂C), 42.56 (CH₂CCH₃), 42.59 (CH₂CCH₃), 51.9 (C(O)OCH₃), 57.1 (CCH₂C), 109.0 (C-4, Mef), 119.4 (C-7, Mef), 124.1 (C-1/C-4, Ind), 124.7 (C-1/C-4, Ind), 133.8 (C-2, Mef), 135.3 (C-6, Ind), 143.7 (C-5, Ind), 149.8 (C-5, Mef), 150.7 (C-7a, Ind), 159.4 (C-3a, Ind), 160.1 (C=O).

C ₂₁ H ₂₆ O ₃ (326.4)	Ber.	C 77.27	H 8.03
	Gef.	C 77.5	H 7.7

Methyl-5-[(1,1,3,3,6-pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)methyl]-2-furoat (26)

Diese Verbindung war im Arbeitskreis verfügbar.

Methyl-4-[(1,1,3,3,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)carbonyl]benzoat (27)

Eine Lösung von **24** (700 mg, 3.72 mmol) und Methyl-4-chlorcarbonylbenzoat (861 mg, 4.34 mmol) in Dichlormethan (10 ml) wurde unter starkem Rühren portionsweise mit Aluminiumchlorid (1.20 g, 9.00 mmol) versetzt und das Gemisch anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde es in ein Gemisch aus Wasser (20 ml) und Ethylacetat (20 ml) gegeben, das entstandene 2-Phasensystem wurde auf 0 °C gekühlt und mit 37%iger Salzsäure (2 ml) versetzt, und das Gemisch wurde dann 10 min bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert (2 × 20 ml). Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Wasser (20 ml) (A) gewaschen. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Natriumchlorid-Lösung (20 ml) (B) gewaschen. Die wässrigen Phasen A und B wurden in gleicher Reihenfolge mit Ethylacetat (2 × 20 ml) extrahiert, wie dies in der vorhergehenden Aufarbeitungssequenz geschah, und die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in siedendem Ethylacetat (7 ml) gelöst und die Lösung mit einem Gemisch aus Ethanol (17 ml) und *n*-Pentan (15 ml)

versetzt. Die Lösung wurde dann auf 0 °C abgekühlt, worauf sich über einen Zeitraum von 1 h farblose Kristalle bildeten. Diese wurden abfiltriert, mit kaltem (−20 °C) *n*-Pentan (3 × 2 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum (0.001 mbar, 20 °C, 3 h) getrocknet, wodurch man 430 mg **27** erhielt. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge konnten weitere 545 mg **27** isoliert werden. Verbindung **27** wurde in einer Ausbeute von 75% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (975 mg, 2.78 mmol); Smp. 143–144 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.26 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.34 (s, 6 H, CCH₃), 1.95 (s, 2 H, CCH₂C), 2.30–2.32 (m, 3 H, CCH₃), 3.93 (s, 3 H, C(O)OCH₃), 7.04–7.07 (m, 2 H, *H*-4/*H*-7, Ind), 7.81–7.86 (m, 2 H, *H*-3/*H*-5, Phe), 8.08–8.12 (m, 2 H, *H*-2/*H*-6, Phe). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 20.4 (CCH₃), 31.4 (CH₂CCH₃), 31.5 (CH₂CCH₃), 42.6 (CH₂CCH₃), 43.0 (CH₂CCH₃), 52.7 (C(O)OCH₃), 56.9 (CCH₂C), 124.0 (*C*-4 oder *C*-7, Ind), 125.7 (*C*-4 oder *C*-7, Ind), 129.8 (*C*-2/*C*-6, Phe), 130.2 (*C*-3/*C*-5, Phe), 134.0 (*C*-1, Phe), 136.5 (*C*-6, Ind), 136.9 (*C*-5, Ind), 142.3 (*C*-4, Phe), 148.9 (*C*-7a, Ind), 154.9 (*C*-3a, Ind), 166.6 (C(O)OCH₃), 198.3 (C=O).

C ₂₃ H ₂₆ O ₃ (350.5)	Ber.	C 78.83	H 7.48
	Gef.	C 78.8	H 7.6

Methyl-4-[(1,1,3,3,6-pentamethyl-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)ethenyl]benzoat (28)

Zu einer Lösung von Methyltriphenylphosphoniumbromid (429 mg, 1.20 mmol) in Toluol (5 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren innerhalb von 25 min eine 0.5 M Lösung von Kaliumbis(trimethylsilyl)amid in Toluol (2.40 ml, 1.20 mmol KN(SiMe₃)₂) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 45 min bei 20 °C gerührt und anschließend unter Rühren innerhalb von 30 min bei dieser Temperatur zu einer Lösung von **27** (400 mg, 1.14 mmol) in Toluol (8 ml) getropft. Das Gemisch wurde 2.5 h bei 20 °C gerührt und anschließend zu einer mit Diethylether (15 ml) überschichteten gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (20 ml) (A) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser (20 ml) (B) gewaschen. Die wässrigen Phasen A und B wurden in gleicher Reihenfolge mit Diethylether (3 × 15 ml) extrahiert, wie dies in der vorhergehenden Aufarbeitungssequenz geschah. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 3 cm; Kieselgel (32–63 μm, ICN 02826), 300 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (90:10 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Feststoff wurde aus siedendem *n*-Heptan (4 ml) umkristallisiert (Kristallisation bei −20 °C innerhalb von

3 Tagen). Verbindung **28** wurde in einer Ausbeute von 68% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (270 mg, 775 μmol); Smp. 158–159 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.21 (s, 6 H, CH_2CCH_3), 1.23 (s, 6 H, CCH_3), 1.85 (s, 2 H, CCH_2C), 1.89 (s, 3 H, CCH_3), 3.78 (s, 3 H, C(O)OCH_3), 5.21 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, $\text{C=CH}_\text{A}\text{H}_\text{X}$), 5.75 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, $\text{C=CH}_\text{A}\text{H}_\text{X}$), 6.83–6.85 (m, 1 H, H -7, Ind), 6.86–6.87 (m, 1 H, H -4, Ind), 7.23–7.29 (m, 2 H, H -3/ H -5, Phe), 7.80–7.87 (m, 2 H, H -2/ H -6, Phe). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = 20.3 (CCH_3), 31.6 (CH_2CCH_3), 31.7 (CH_2CCH_3), 42.6 (CH_2CCH_3), 42.7 (CH_2CCH_3), 52.3 (C(O)CH_3), 57.2 (CCH_2C), 117.0 (C=CH_2), 124.3 (C -4 oder C -7, Ind), 124.4 (C -4 oder C -7, Ind), 126.9 (C -3/ C -5, Phe), 129.5 (C -1, Phe), 129.8 (C -2/ C -6, Phe), 134.6 (C -5, Ind), 139.8 (C=CH_2), 145.9 (C -4, Phe), 149.4 (C -6, Ind), 149.9 (C -7a, Ind), 151.4 (C -3a, Ind), 167.1 (C=O).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (348.5)	Ber.	C 82.72	H 8.10
	Gef.	C 82.8	H 8.1

Ethyl-(E/Z)-4-[2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoat (29)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [18] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

1,2-Bis(ethinyldimethylsilyl)ethan (30)

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

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(prop-1-ynyl)-1,3,2-dioxaborolan (31)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [42] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Methyl-4-[1-(trifluoromethylsulfonyloxy)ethenyl]benzoat (32)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [43] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

3-Methoxybenzylchlorid (33)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

Ethenyl(3-methoxybenzyl)dimethylsilan (34)

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (4.13 g, 170 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde innerhalb von 35 min unter Rühren eine Lösung von **33** (25.0 g, 160 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) getropft, wodurch die Reaktionsmischung leicht siedete. Anschließend wurde die Mischung 1 h unter Rückfluss erhitzt, im Anschluss auf 20 °C abgekühlt und dann innerhalb von 15 min unter Rühren zu einer Lösung von Chlor(ethenyl)dimethylsilan (19.3 g, 160 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 15 min unter Rückfluss erhitzt, worauf ein voluminöser grauer Niederschlag ausfiel. Das Gemisch wurde in eine halbgesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (200 ml) (A) gegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser (200 ml) (B) gewaschen. Die wässrigen Phasen (A) und (B) wurden daraufhin in gleicher Reihenfolge mit Diethylether (3 × 200 ml) extrahiert, die organischen Phasen wurden abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Destillation (Vigreux-Kolonnen, 10 cm) gereinigt. Verbindung **34** wurde in einer Ausbeute von 53% als farblose Flüssigkeit erhalten (17.4 g, 84.3 mmol); Sdp. 55–57 °C/0.02 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.13 (s, 6 H, SiCH₃), 2.14 (s, 2 H, CH₂Si), 3.49 (s, 3 H, OCH₃), 5.73 (δ_A), 6.02 (δ_M) und 6.23 (δ_X) (3 H, AMX-System, ³J_{AM} = 3.7 Hz, ²J_{AX} = 20 Hz, ³J_{MX} = 15 Hz, CH_M=CH_AH_X), 6.70–6.73 (m, 1 H, H-4, Mep (= 3-Methoxyphenyl)), 6.74–6.76 (m, 1 H, H-2, Mep), 6.79–6.81 (m, 1 H, H-6, Mep), 7.18–7.30 (m, 1 H, H-5, Mep). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -3.7 (2 C, SiCH₃), 26.0 (CH₂Si), 54.6 (OCH₃), 109.8 (C-4, Mep), 114.6 (C-2, Mep), 121.1 (C-6, Mep), 129.4 (C-5, Mep), 132.2 (CH=CH₂), 138.4 (CH=CH₂), 141.6 (C-1, Mep), 160.3 (C-3, Mep). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -6.6.

C ₁₂ H ₁₈ OSi (206.4)	Ber.	C 69.84	H 8.79
	Gef.	C 69.7	H 8.7

Ethenyl(3-hydroxybenzyl)dimethylsilan (35)

Eine Mischung von **34** (10.0 g, 48.5 mmol), Chlortrimethylsilan (11.6 g, 107 mmol), Natriumiodid (16.0 g, 107 mmol) und Toluol (50 ml) wurde 6 Tage unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf 20 °C abgekühlt und mit Wasser versetzt (75 ml), die

organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (4 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit halbgesättigter wässriger Natriumthiosulfat-Lösung (100 ml) gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 55 × 4.5 cm; Kieselgel (15–40 µm, Merck 1.1115), 450 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (80:20 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (55–60 °C/0.02 mbar) gereinigt. Verbindung **35** wurde in einer Ausbeute von 49% als farbloses Öl erhalten (4.53 g, 23.6 mmol). — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 (s, 6 H, SiCH₃), 2.08 (s, 2 H, CH₂Si), 4.11 (s, 1 H, OH), 5.72 (δ_A), 6.02 (δ_M) und 6.22 (δ_X) (3 H, AMX-System, ³J_{AM} = 3.7 Hz, ²J_{AX} = 20 Hz, ³J_{MX} = 15 Hz, CH_M=CH_AH_X), 6.40–6.50 (m, 2 H, *H*-2, *H*-4, Hyp (= 3-Hydroxyphenyl)), 6.60–6.70 (m, 1 H, *H*-6, Hyp), 7.08–7.15 (m, 1 H, *H*-5, Hyp). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -3.7 (2 C, SiCH₃), 26.0 (CH₂Si), 111.4 (C-4, Hyp), 115.4 (C-2, Hyp), 120.8 (C-6, Hyp), 129.4 (C-5, Hyp), 132.2 (CH=CH₂), 138.3 (CH=CH₂), 141.8 (C-1, Hyp), 156.3 (C-3, Hyp). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -6.6.

C ₁₁ H ₁₆ OSi (192.3)	Ber.	C 68.69	H 8.38
	Gef.	C 68.6	H 8.4

Chlordiisopropylphosphan (36)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

Diisopropyl(2,6-dimethylphenoxy)phosphan (37)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [21] dargestellt: Ein Gemisch aus **36** (5.00 g, 32.8 mmol), 2,6-Dimethylphenol (4.01 g, 32.8 mmol), Triethylamin (4.97 g, 49.1 mmol) und Toluol (40 ml) wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf 20 °C abgekühlt, und der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Toluol (2 × 15 ml) gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (50–70 °C/0.2 mbar). Verbindung **37** wurde in einer Ausbeute von 82% als farbloses Öl erhalten (6.40 g, 26.9 mmol). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den in Lit. [21] angegebenen Werten überein.

2,5-Dimethylhexan-2,5-diol (38)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich).

1,1,4,4,6-Pentamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (39)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [44] ausgehend von **38** in 72%iger Ausbeute dargestellt. Die physikalischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. Die spektroskopischen Daten wurden in der Literatur nicht vollständig angegeben und werden daher an dieser Stelle angeführt.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.26 (s, 6 H, CH₂CCH₃), 1.66 (s, 4 H, CH₂CCH₃), 2.29 (s, 3 H, CCH₃), 6.91–6.97 (m, 1 H, H-7, Naph^{*} (= 1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin), 7.00–7.20 (m, 1 H, H-5, Naph^{*}), 7.16–7.23 (m, 1 H, H-8, Naph^{*}). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 21.3 (CCH₃), 31.8 (2 C, CH₂CCH₃), 33.9 (CH₂CCH₃), 34.1 (CH₂CCH₃), 35.1 (CH₂CCH₃), 35.2 (CH₂CCH₃), 126.4 (C-8, Naph^{*}), 126.5 (C-7, Naph^{*}), 127.0 (C-5, Naph^{*}), 134.7 (C-6, Naph^{*}), 141.8 (C-8a, Naph^{*}), 144.6 (C-4a, Naph^{*}).

C ₁₅ H ₂₂ (202.3)	Ber.	C 89.04	H 10.96
	Gef.	C 89.3	H 11.1

1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (40a)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [45] ausgehend von **38** in 60%iger Ausbeute dargestellt. Die physikalischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. Die spektroskopischen Daten wurden in der Literatur nicht vollständig angegeben und werden daher an dieser Stelle angeführt:

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (s, 12 H, CCH₃), 1.69 (s, 4 H, CCH₂), 7.11 (dd, ³J_{HH} = 6.0 Hz, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, 2 H, H-5/H-8, Naph^{*}), 7.29 (dd, ³J_{HH} = 6.0 Hz, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, 2 H, H-6/H-7, Naph^{*}). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 31.9 (CCH₃), 34.2 (C-1/C-4, Naph^{*}), 35.1 (CCH₂), 125.5 (C-6/C-7, Naph^{*}), 126.5 (C-5/C-8, Naph^{*}), 144.8 (C-4a/C-8a, Naph^{*}).

C ₁₄ H ₂₀ (188.3)	Ber.	C 89.30	H 10.70
	Gef.	C 89.3	H 10.7

Hex-3-in-2-on (41)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (ACROS).

Pent-3-in-2-on (42)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [46] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

3-(Trimethylsilyloxy)but-1-in (43)

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

rac-1-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)ethanol (44)

Eine Lösung von Dicarboxylcyclopentadienylcobalt(I) ($\text{CpCo}(\text{CO})_2$; 9.00 g, 50.0 mmol) in *m*-Xylol (50 ml) wurde innerhalb von 6 h zu einer gerührten, siedenden Lösung von **30** (48.6 g, 250 mmol), **43** (49.8 g, 350 mmol) und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (4.50 g, 25.0 mmol) in *m*-Xylol (200 ml) getropft (Um einer thermischen Zersetzung des $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Katalysators vorzubeugen, wurde dieser über ein 20 cm langes Glasrohr zugetropft). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck über eine Vigreux-Kolonnen (30 cm) abdestilliert (25 °C/10 mbar) und der schwarze, zähflüssige Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 70 × 5.0 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 450 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (92:8 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation (140–180 °C/0.2 mbar) gereinigt. Das erhaltene Öl wurde zu einer Lösung von Essigsäure (3.05 g, 50.0 mmol) in Methanol (200 ml) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 2 Tage unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C gekühlt und dann nacheinander mit Diethylether (200 ml) und einer halbgesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (200 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 70 × 5.0 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 450 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (80:20 (v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation (100–140 °C/0.5 mbar) gereinigt. Das erhaltene Destillat wurde aus *n*-Hexan (35 ml) kristallisiert (Kristallisation bei –20 °C über einen Zeitraum von 8 Tagen). Der Feststoff wurde durch Abdekantieren des Lösungsmittels isoliert und im Vakuum getrocknet

(0.001 mbar, 20 °C, 3 h). Verbindung **44** wurde in einer Ausbeute von 21% als farbloser kristalliner Feststoff erhalten (13.9 g, 52.5 mmol); Smp. 48–49 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (s, 6 H, SiCH₃), 0.25 (s, 6 H, SiCH₃), 1.02 (s, 4 H, SiCH₂C), 2.58 (s, 3 H, C(O)CH₃), 7.58 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, 1 H, H-4, Naph'), 7.84 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1 H, H-3, Naph'), 8.03 (dd, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, ⁵J_{HH} = 0.6 Hz, 1 H, H-1, Naph'). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -1.7 (2 C, SiCH₃), -1.6 (2 C, SiCH₃), 7.3 (SiCH₂C), 7.4 (SiCH₂C), 26.6 (C(O)CH₃), 127.4 (C-3, Naph'), 132.5 (C-1, Naph'), 133.6 (C-4, Naph'), 136.1 (C-2, Naph'), 146.5 (C-8a, Naph'), 152.7 (C-4a, Naph'), 198.7 (C=O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = -6.3 (2 Si).

C ₁₄ H ₂₄ OSi ₂ (264.5)	Ber.	C 63.57	H 9.15
	Gef.	C 63.8	H 8.8

(Chlormethyl)trimethylsilan (**52**)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (ABCR).

2-Chlor-2,4,4-trimethyl-2,4-disilapentan (**53**)

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (6.80 g, 280 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde innerhalb 30 min unter Rühren eine Lösung von **52** (33.9 g, 276 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) getropft, wodurch die Reaktionsmischung stark siedete. Die Mischung wurde für 30 min bei 20 °C gerührt, und anschließend wurde innerhalb von 15 min unter Rühren eine Lösung von Dichlordimethylsilan (42.8 g, 332 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) zugetropft, wodurch die Reaktionsmischung leicht siedete. Das Gemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, im Anschluss auf 20 °C abgekühlt, 16 h bei dieser Temperatur gerührt und danach mit *n*-Pentan (350 ml) versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit *n*-Pentan (3 × 100 ml) gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde abdestilliert, und der so erhaltene Rückstand wurde durch Destillation gereinigt. Verbindung **53** wurde in einer Ausbeute von 82% als farblose Flüssigkeit erhalten (41.1 g, 227 mmol); Sdp. 54–55 °C/26 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.02 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.15 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.40 (s, 6 H, Si(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 1.0 (Si(CH₃)₃), 4.5 (Si(CH₃)₂), 7.6 (SiCH₂Si). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -0.2, 30.1.

C ₆ H ₁₇ ClSi ₂ (180.8)	Ber.	C 39.85	H 9.48
	Gef.	C 39.7	H 9.4

2-(3,3,5,5-Tetramethyl-3,5-disila-1-hexyl)-1,3-dioxan (54)

Eine Lösung von 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan (20.0 g, 103 mmol) in Tetrahydrofuran (120 ml) wurde innerhalb von 45 min zu einer Suspension von Magnesium (2.52 g, 104 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) getropft, so dass das Lösungsmittel ständig siedete. Die Mischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und innerhalb von 1 h unter Rühren zu einer Lösung von **53** (12.5 g, 69.1 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt, für weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt und dann in eine gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (150 ml) gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Säulendimensionen, 60 × 5.5 cm; Kieselgel (32–63 µm, ICN 02826), 450 g; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (96:4:1 (v/v/v))). Die relevanten Produkt-Fractionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (100–110 °C/0.2 mbar) gereinigt. Verbindung **54** wurde in einer Ausbeute von 60% als farblose Flüssigkeit erhalten (10.9 g, 41.8 mmol). — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = –0.25 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.15 (s, 6 H, Si(CH₃)₃), 0.17 (s, 9 H, Si(CH₃)₂), 0.76–0.84 (m, 1 H, CH₂CH₂O), 0.87–0.93 (m, 2 H, SiCH₂CH₂CH), 1.90–2.12 (m, 4 H, SiCH₂CH₂CH, CH₂CH₂O), 3.49–3.55 (m, 2 H, CH₂CH₂O), 3.97–4.10 (m, 2 H, CH₂CH₂O), 4.50–4.55 (m, 1 H, SiCH₂CH₂CH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –0.6 (Si(CH₃)₂), 1.5 (Si(CH₃)₃), 2.45 (SiCH₂Si), 12.0 (SiCH₂CH₂CH), 26.2 (CH₂CH₂O), 30.3 (SiCH₂CH₂CH), 66.7 (2 C, CH₂CH₂O), 104.3 (SiCH₂CH₂CH). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –2.1, –0.1.

C ₁₂ H ₂₈ O ₂ Si ₂ (260.5)	Ber.	C 55.32	H 10.83
	Gef.	C 55.2	H 11.1

Chlor(isopropyl)dimethylsilan (55)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (ABCR).

3,3,4-Trimethyl-3-silapent-1-in (56)

Zu einer Lösung von **55** (54.7 g, 400 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) wurde bei 20 °C innerhalb von 4 h eine 0.5 M Lösung von Ethynylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran (800 ml, 400 mmol HC≡CMgBr) getropft. Die Mischung wurde für 10 min unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C

abgekühlt, für weitere 16 h bei dieser Temperatur gerührt und dann zu einer kalten (0 °C) halbgesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (400 ml) gegeben. Das Gemisch wurde auf 20 °C erwärmt, und die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 200 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit 0.5 M Salzsäure (200 ml) gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (Vigreux-Kolonnen 60 cm) und der Rückstand durch Destillation gereinigt. Verbindung **56** wurde in einer Ausbeute von 55% als farblose Flüssigkeit erhalten (27.9 g, 221 mmol); Sdp. 98–100 °C/1013 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.20 (s, 6 H, SiCH₃), 0.80–0.92 (m, 1 H, CH(H₃C)₂), 1.12–1.15 (m, 6 H, CH(CH₃)₂), 2.15 (s, 1 H, CCH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = –3.92 (SiCH₃), 14.0 (CH(CH₃)₂), 17.3 (CH(CH₃)₂), 88.2 (CCH), 94.5 (CCH). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = –10.5.

C ₇ H ₁₄ Si (126.3)	Ber.	C 66.58	H 11.18
	Gef.	C 66.4	H 11.1

4,4,5-Trimethyl-5-silahept-3-in-2-on (**57**)

Zu einer Lösung von **56** (30.0 g, 238 mmol) in Diethylether (100 ml) wurde bei –70 °C innerhalb von 1 h unter Rühren eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (100 ml, 250 mmol *n*-BuLi) getropft, und das Gemisch wurde 30 min bei –70 °C gerührt. Das Kühlbad wurde durch ein Eisbad ersetzt, und die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt, anschließend auf –70 °C gekühlt und dann innerhalb von 15 min tropfenweise mit *N,N*-Dimethylacetamid (22.8 g, 262 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4.5 h bei –70 °C gerührt, auf 20 °C erwärmt, für weitere 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend unter Eisbadkühlung zu einem Gemisch aus Wasser (250 ml) und 37%iger Salzsäure (100 ml) gegeben. Das resultierende Gemisch wurde mit einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (300 ml) versetzt, und die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 200 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Rückstand wurde durch fraktionierende Destillation (69–70 °C/10 mbar) gereinigt. Verbindung **57** wurde in einer Ausbeute von 74% als farblose Flüssigkeit erhalten (29.6 g, 176 mmol); Sdp. 69–70 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.13 (s, 6 H, SiCH₃), 0.74–0.88 (m, 1 H, (H₃C)₂CH), 1.03–1.09 (m, 6 H, (H₃C)₂CH), 1.97 (s, 3 H, CCH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = –4.5 (Si(CH₃)₂), 13.7 ((H₃C)₂CH), 17.2 ((H₃C)₂CH), 32.1 (CCH₃), 94.3 (SiCC), 104.1 (SiCC), 182.8 (C=O). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = –8.6.

C ₉ H ₁₆ OSi (168.3)	Ber.	C 64.23	H 9.58
	Gef.	C 63.8	H 9.4

3,4,4,5-Tetramethyl-5-silahept-3-en-2-on (58)

Zu einer Suspension von Kupfer(I)iodid (15.2 g, 79.8 mmol) in Diethylether (40 ml) wurde bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 30 min unter Rühren eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (100 ml, 160 mmol MeLi) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde innerhalb von 30 min unter Rühren **57** (8.98 g, 53.4 mmol) zugetropft, und es wurde weitere 2 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, danach auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem Gemisch aus einer gesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (150 ml) und Diethylether (50 ml) gegeben, und das resultierende Gemisch wurde dann 1 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($3 \times 70\text{ ml}$) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit einer gesättigten wässrigen Natriumchlorid-Lösung (50 ml) gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde dann durch Kugelrohrdestillation ($20\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}/0.2\text{ mbar}$) gereinigt. Verbindung **58** wurde in einer Ausbeute von ca. 72% als farblose Flüssigkeit erhalten (7.12 g, 38.6 mmol; Gemisch der (*E*)/(*Z*)-Isomere (Mol-Verhältnis, ca. 95:5), Reinheit: ca. 90%, GC-Analyse, [48]). Daten für das Hauptisomer: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.34$ (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.14 (d, 6 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, SiCH(CH₃)₂), 1.75 (sep, 1 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, SiCH(CH₃)₂), 1.88 (s, 3 H, C(O)CH₃), 1.90 (m, 3 H, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, HC=CCH₃), 6.48 (q, 1 H, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, HC=CCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.5$ (SiCH₃), 12.2 (SiCH(CH₃)₂), 18.1 (SiCH(CH₃)₂), 26.7 (HC=CCH₃), 29.9 (C(O)CH₃), 139.0 (HC=CCH₃), 159.8 (HC=CCH₃), 196.6 (C=O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.4$.

1-Brom-2,2-dimethylpropan (59)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Alfa Aesar).

1-Chlor-2,2,4,4-tetramethyl-2,4-disilapentan (60)

Zu einer Suspension von Magnesiumspänen (11.9 g, 490 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wurde innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von **52** (50.0 g, 408 mmol) in Diethylether

(100 ml) getropft, wodurch die Reaktionsmischung stark siedete. Die Mischung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt, im Anschluss auf 20 °C abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 20 min zu einer Lösung von Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (58.4 g, 408 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) getropft, wodurch die Reaktionsmischung leicht siedete. Das Gemisch wurde 15 min unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung bei 0 °C zu einer halbgesättigten wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung (150 ml) gegeben, und das Gemisch wurde auf 20 °C erwärmt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 150 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde dann durch Destillation gereinigt. Verbindung **60** wurde in einer Ausbeute als farblose Flüssigkeit von 82% erhalten (65.1 g, 334 mmol); Sdp. 68–70 °C/13 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = -0.24 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.10 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.16 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 2.64 (s, 2 H, SiCH₂Cl). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.1 (Si(CH₃)₂), 1.0 (SiCH₂Si), 1.2 (Si(CH₃)₃), 32.1 (SiCH₂Cl). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.1, 2.6.

C ₇ H ₁₉ ClSi ₂ (194.9)	Ber.	C 43.15	H 9.83
	Gef.	C 43.2	H 9.6

14 Literaturverzeichnis

- [1] Übersichtsartikel über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, *6*, 526–543. (b) G. A. Showell, J. S. Mills, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 551–556. (c) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert Opin. Investig. Drugs* **2004**, *13*, 1149–1157. (d) P. Englebienne, A. Van Hoonacker, C. V. Herst, *Drug Design Rev. – Online* **2005**, *2*, 467–483.
- [2] Originalpublikationen über siliciumhaltige Wirkstoffe: (a) R. Tacke, V. I. Handmann, K. Kreutzmann, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Organometallics* **2002**, *21*, 3727–3732. (b) R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35–39. (c) R. Tacke, V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, M. Penka, C. Seyfried, *Organometallics* **2003**, *22*, 916–924. (d) T. Heinrich, C. Burschka, J. Warneck, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 361–366. (e) R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468–4477. (f) R. Tacke, T. Schmid, M. Penka, C. Burschka, W. Bains, J. Warneck, *Organometallics* **2004**, *23*, 4915–4923. (g) J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 4987–4994. (h) 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. (i) 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. (j) 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. (k) R. Ilg, C. Burschka, D. Schepmann, B. Wunsch, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 5396–5408.
- [3] (a) J. G. Montana, I. Fleming, R. Tacke, J. Daiss (Erfinder; Amedis Pharmaceuticals Ltd., Cambridge, UK), WO 2004/045625 A1, 3. Juni 2004. (b) J. O. Daiss, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2004**. (c) D. J. Miller, G. A. Showell, R. Conroy, J. Daiss, R. Tacke, D. Tebbe (Erfinder; Amedis Pharmaceuticals Ltd., Cambridge, UK), WO 2005/005443 A1, 20. Januar 2005.
- [4] J. G. Montana, G. A. Showell, I. Fleming, R. Tacke, J. Daiss (Erfinder; Amedis Pharmaceuticals Ltd., Cambridge, UK), WO 2004/048390 A1, 10. Juni 2004.
- [5] (a) M. B. Anderson, H. N. Vazir, D. R. Luthin, G. D. Paderes, V. P. Pathak, L. C. Christie, Y. Hong, E. V. Tompkins, H. Li, J. Faust (Erfinder; Agouron Pharmaceuticals, Inc., La Jolla, CA, US), WO 00/20358 A2, 13. April 2000. (b) E. A. Iatsimirskaia, M. L. Gregory, K. L. Anderes, R. Castillo, K. E. Milgram, D. R. Luthin, V. P. Pathak, L. C. Christie, H. Vazir, M. B. Anderson, J. M. May, *Pharm. Res.* **2002**, *19*, 202–208. (c) K. L. Anderes, D. R. Luthin, R.

- Castillo, E. A. Kraynov, M. Castro, K. Nared-Hood, M. L. Gregory, V. P. Pathak, L. C. Christie, G. Paderes, H. Vazir, Q. Ye, M. B. Anderson, J. M. May, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2003**, *305*, 688–695.
- [6] Übersichtsartikel bzgl. Bexarotene und anderer Retinoide: (a) R. E. Hurst, *Curr. Opin. Invest. Drugs* **2000**, *1*, 514–523. (b) M. N. Lowe, G. L. Plosker, *Am. J. Clin. Dermatol.* **2000**, *1*, 245–250. (c) A. B. Miller, P. Nettesheim, B. W. Stewart, *Asian Pacific J. Cancer Prev.* **2000**, *1*, 195–202. (d) H. Kagechika, *IDrugs* **2000**, *3*, 73–83. (e) L. Altucci, H. Gronemeyer, *Nat. Rev. Cancer* **2001**, *1*, 181–193. (f) C. C. Zouboulis, *Skin Pharmacol. Appl. Skin Physiol.* **2001**, *14*, 303–315. (g) S.-F. Wong, *Ann. Pharmacother.* **2001**, *35*, 1056–1065. (h) L. H. Camacho, *J. Biol. Regul. Homeost. Agents* **2003**, *17*, 98–114. (i) J. R. Rigas, K. H. Dragnev, *The Oncologist* **2005**, *10*, 22–33.
- [7] Originalpublikationen über siliciumhaltige Riechstoffe: (a) R. Tacke, T. Schmid, C. Burschka, M. Penka, H. Surburg, *Organometallics* **2002**, *21*, 113–120. (b) R. Tacke, T. Schmid, M. Hofmann, T. Tolasch, W. Francke, *Organometallics* **2003**, *22*, 370–372. (c) T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4343–4346. (d) L. Doszczak, P. Kraft, H.-P. Weber, R. Bertermann, A. Triller, H. Hatt, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3431–3436; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3367–3371.
- [8] D. Tebbe, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2004**.
- [9] TTNPB-Synthesen und biologische Studien: (a) P. Loeliger (Erfinder; Hoffmann-La Roche & Co AG, Basel, CH), DE 2854354 A1, 5. Juli 1979. (b) P. Loeliger, W. Bollag, H. Mayer, *Eur. J. Med. Chem. – Chim. Ther.* **1980**, *15*, 9–15. (c) R. Lotan, T. Stolarsky, D. Lotan, *J. Nutr. Growth Cancer* **1983**, *1*, 71–76. (d) M. I. Dawson, P. D. Hobbs, K. Derdzinski, R. L.-S. Chan, J. Gruber, W.-r. Chao, S. Smith, R. W. Thies, L. J. Schiff, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1516–1531. (e) S. Minucci, J.-P. Saint-Jeannet, R. Toyama, G. Scita, L. M. DeLuca, M. Taira, A. A. Levin, K. Ozato, I. B. Dawid, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 1803–1807. (f) A. M. Standeven, A. T. Johnson, M. Escobar, R. A. S. Chandraratna, *Toxicol. Appl. Pharmacol. USA* **1996**, *138*, 169–175. (g) A. M. Standeven, M. Teng, R. A. S. Chandraratna, *Toxicol. Lett.* **1997**, *92*, 231–240. (h) K. Wu, H.-T. Kim, J. L. Rodriguez, S. G. Hilsenbeck, S. K. Mohsin, X.-C. Xu, W. W. Lamph, J. G. Kuhn, J. E. Green, P. H. Brown, *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* **2002**, *11*, 467–474. (i) M. A. Pignatello, F. C. Kauffman, A. A. Levin, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2002**, *178*, 186–194. (j) D. Gardiner, A. Ndayibagira, F. Grün, B. Blumberg, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 2263–2273. (k) P. Germain, S. Kammerer, E. Pérez, C. Peluso-Iltis, D. Tortolani, F. C. Zusi, J. Starrett, P. Lapointe, J.-P. Daris, A. Marinier, A. R. de Lera, N. Rochel, H. Gronemeyer, *EMBO Rep.* **2004**, *5*, 877–882. (l) V. Pogenberg, J.-F.

- Guichou, V. Vivat-Hannah, S. Kammerer, E. Pérez, P. Germain, A. R. de Lera, H. Gronemeyer, C. A. Royer, W. Bourguet, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 1625–1633.
- [10] TTNPB- und 3-Methyl-TTNPB-Synthesen und biologische Studien: (a) S. Strickland, T. R. Breitman, F. Frickel, A. Nürrenbach, E. Hädicke, M. B. Sporn, *Cancer Res.* **1983**, *43*, 5268–5272. (b) M. F. Boehm, M. R. McClurg, C. Pathirana, D. Mangelsdorf, S. K. White, J. Hebert, D. Winn, M. E. Goldman, R. A. Heyman, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 408–414. (c) M. F. Boehm, L. Zhang, B. A. Badea, S. K. White, D. E. Mais, E. Berger, C. M. Suto, M. E. Goldman, R. A. Heyman, *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 2930–2941. (d) R. L. Beard, D. W. Gil, D. K. Marler, E. Henry, D. F. Colon, S. J. Gillet, T. Arafieg, T. S. Breen, H. Krauss, P. J. A. Davies, R. A. S. Chandraratna, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, *4*, 1447–1452. (e) R. L. Beard, D. F. Colon, E. S. Klein, K. A. Vorse, R. A. S. Chandraratna, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1995**, *5*, 2729–2734. (f) K. Totpal, M. M. Chaturvedi, R. LaPushin, B. B. Aggarwal, *Blood* **1995**, *85*, 3547–3555. (g) R. L. Beard, R. A. S. Chandraratna, D. F. Colon, S. J. Gillett, E. Henry, D. K. Marler, T. Song, L. Denys, M. E. Garst, T. Arefieg, E. Klein, D. W. Gil, L. Wheeler, D. M. Kochhar, P. J. A. Davies, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2820–2829. (h) T. C. Islam, T. Skarin, S. Sumitran, R. Toftgård, *Br. J. Dermatol.* **2000**, *143*, 709–719.
- [11] (a) L. Givaudan & Cie, BP 760667, 7. November 1956. (b) M. S. Carpenter, *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.* **1955**, *23*, 1–7. (c) R. M. Classen, *Parfuem. Kosmet.* **1958**, *39*, 270–273. (d) T. F. Wood, W. M. Easter, Jr., M. S. Carpenter, J. Angiolini, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2248–2255.
- [12] (a) D. L. Opdyke, *J. Food Cosmet. Toxicol.* **1979**, *17*, 357–390. (b) P. S. Spencer, A. B. Serman, D. Horoupian, M. Bischoff, *Neurotoxicology* **1979**, *1*, 221–237. (c) P. S. Spencer, A. B. Serman, D. S. Horoupian, M. M. Foulds, *Science* **1979**, *204*, 633–635.
- [13] (a) A.-P. Bonenfant, J. Baudin, H. U. Gonzenbach (Erfinder; L. Givaudan & Cie Société Anonyme, Vernier-Genève, CH), EP 0379981 A1, 19. Januar 1990. (b) J. Baudin, A. P. Bonenfant, H. U. Gonzenbach, *Chimia* **1992**, *46*, 98–100. (c) P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3106–3138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2980–3010.
- [14] M. Y. Gorbachov, K. J. Rossiter, *Chem. Senses* **1999**, *24*, 171–178.
- [15] Verbindung **23c** wurde von S. Metz, Universität Würzburg, synthetisiert.
- [16] M. B. Anderson, H. N. Vazir, D. R. Luthin, G. D. Paderes, V. P. Pathak, L. C. Christie, Y. Hong, E. V. Tompkins, H. Li, J. Faust (Erfinder; Agouron Pharmaceuticals, Inc., La Jolla, US), WO 2000/20358 A2, 13. April 2000.

- [17] M. F. Boehm, R. A. Heyman, L. Zhi (Erfinder; Ligand Pharmaceuticals, Inc., San Diego, US), WO 1993/21146 A1, 28. Oktober 1993.
- [18] M. Büttner, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2004**.
- [19] S. Kammerer, P. Germain, R. Flaig, C. Peluso-Iltis, A. Mitschler, N. Rochel, H. Gonemeyer, D. Moras, *Acta Crystallogr., Sect. D* **2004**, *49*, 5265–5267.
- [20] Die Cyclisierungsversuche von **38** in Gegenwart von alternativen Hilfsreagenzien wie Schwefelsäure, Trifluormethansulfonsäure oder Ruthenium(III)chlorid zeigten bei 20 °C keinen Umsatz der Edukte und führten bei höheren Temperaturen (>50 °C) zur Zersetzung von **38**.
- [21] J. C. Lewis, J. Wu, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Organometallics* **2005**, *24*, 5737–5746.
- [22] Die Synthesen von **17a** und **18a** wurden in der Literatur bereits beschrieben, mussten aber überarbeitet werden, um olfaktorisch reine Proben zu erhalten. (a) Synthese von **17a**: M. I. Dawson, L. Jong, P. D. Hobbs, J. F. Cameron, W. Chao, M. Pfahl, M.-O. Lee, B. Shroot, M. Pfahl, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3368–3383. (b) Synthese von **18a**: H. Kagechika, E. Kawachi, Y. Hashimoto, T. Himi, K. Shudo, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 2182–2192.
- [23] (a) W. H. Pirkle, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1837. (b) D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *19*, 1441–1457.
- [24] Die racemischen Gemische aus **20a/20d** und **20b/20c** wurden analog zu den entsprechenden Synthesen von **20a** und **20b** erhalten, wobei *rac*- anstelle von (2*R*)-Propan-1,2-diol benutzt wurde. Die racemischen Gemische aus **19a/19d** und **19b/19c** wurden analog zu den entsprechenden Synthesen von **19a** und **19b** erhalten, wobei *rac*- anstelle von (2*R*)-Propan-1,2-diol benutzt wurde.
- [25] (a) H. R. Schenk, H. Gutmann, O. Jeger, L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **1954**, *37*, 543–546. (b) U. Scheidegger, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 400–435.
- [26] J. Panten, H.-J. Bertram, H. Surburg in *Perspectives in Flavor and Fragrance Research* (Hrsg.: P. Kraft, K. A. D. Swift), Verlag Helvetica Chimica Acta AG, Zürich, **2005**, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 105–117.
- [27] J. A. Bajgrowicz, I. Frank, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2049–2057.
- [28] Die angegebenen Konzentrationen für die Geruchsschwellenwerte beziehen sich auf die in einem Liter Luft gelösten Substanzmengen. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.
- [29] J. A. Bajgrowicz, unveröffentlichte Ergebnisse (Givaudan AG, Schweiz), 15. Januar **1996**. GC-Geruchsschwellenwerte: **19a**, 0.33 ng l⁻¹; **19b**, 8.1 ng l⁻¹; **19c**, 0.42 ng l⁻¹; **19d**: 5.3 ng l⁻¹.

- [30] P. Kraft in *Perspectives in Flavor and Fragrance Research* (Hrsg.: P. Kraft, K. A. D. Swift), Verlag Helvetica Chimica Acta AG, Zürich, **2005**, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 136–137.
- [31] F. Etzweiler, E. Senn, N. Neuner-Jehle, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 578–583.
- [32] N. Neuner-Jehle, F. Etzweiler in *Perfumes: Art, Science, and Technology* (Hrsg.: P. M. Müller, D. Lamparsky), Verlag Elsevier Applied Science Publishers, London, **1991**, S. 153–212.
- [33] (a) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340. (b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [34] (a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577. (b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [35] Programmsystem TURBOMOLE: R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [36] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [37] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [38] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [39] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [40] H. D. Flack, G. Bernardinelli, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1143–1148.
- [41] F.-F. Frickel, A. Nuerrenbach (Erfinder; BASF AG, Ludwigshafen, DE), DE 3202118 A1, 28. Juni 1983.
- [42] E. C. Hansen, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3252–3253.
- [43] F.-L. Qing, J. Fan, H.-B. Sun, X.-J. Yue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3053–3057.
- [44] M. M. Faul, A. M. Ratz, K. A. Sullivan, W. G. Trankle, L. L. Winneroski, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5772–5782.

-
- [45] H. Kagechika, E. Kawachi, Y. Hashimoto, T. Himi, K. Shudo, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 2182–2192.
- [46] O. Hamed, P. M. Henry, *Organometallics* **1997**, *16*, 4903–4909.
- [47] M. Demina, A. Velikanov, A. Medvedeva, L. Larina, M. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 129–133.
- [48] Sämtliche Versuche, Verbindung **58** mittels Säulenchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid weiter zu reinigen, blieben erfolglos, ebenso wie der Versuch, die Reinheit von 90% durch Destillation zu erhöhen. Aufgrund dieser Tatsache wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen**Tabelle A1:** Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **8**, **9a** und **10b**.

	8	9a	10b
Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₄ O ₃ Si ₂	C ₂₃ H ₂₆ O ₂	C ₂₂ H ₂₈ O ₂ Si ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	344.55	334.44	380.62
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	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>a</i> [Å]	14.3499(13)	5.8194(5)	10.319(2)
<i>b</i> [Å]	10.6406(6)	9.2434(8)	10.564(2)
<i>c</i> [Å]	12.9307(11)	18.2580(17)	20.760(4)
α [°]	90	102.374(11)	77.75(3)
β [°]	102.045(10)	92.285(11)	87.31(3)
γ [°]	90	98.128(11)	88.69(3)
<i>V</i> [Å ³]	1930.9(3)	947.16(15)	2208.9(7)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.185	1.173	1.145
μ [mm ⁻¹]	0.195	0.073	0.173
<i>F</i> (000)	736	360	816
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.3 × 0.1	0.5 × 0.3 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	2.80–53.78	4.56–54.7	3.94–51.36
Index-Breite	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gemessene Reflexe	13275	10821	6911
unabhängige Reflexe	4143	3961	6911
<i>R</i> _{int}	0.0337	0.031	
zur Verfeinerung benutzt	4143	3961	6911
verfeinerte Parameter	216	232	522
Restraints			179
<i>S</i> ^{a)}	1.038	1.021	1.025
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0555/0.0241	0.0725/0.0428	0.0772/0.0000
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0336	0.0442	0.0409
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0889	0.1274	0.1192
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.284/-0.229	+0.188/-0.201	+0.239/-0.180

^{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 $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$. ^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **11b**, **11b**·H₂N(CH₂)₃OH und **13**.

	11b	11b ·H ₂ N(CH ₂) ₃ OH	13
Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₀ O ₂ Si ₂	C ₂₆ H ₃₉ NO ₃ Si ₂	C ₁₃ H ₂₂ OSi ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	394.65	469.76	250.49
Messtemperatur [K]	173(2)	193(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	6.1386(4)	5.9760(12)	9.2211(18)
<i>b</i> [Å]	27.265(2)	9.2353(18)	10.489(2)
<i>c</i> [Å]	13.3945(10)	24.994(5)	16.445(3)
α [°]	90	99.92(3)	92.22(3)
β [°]	96.261(8)	94.68(3)	102.27(3)
γ [°]	90	95.61(3)	100.55(3)
<i>V</i> [Å ³]	2228.5(3)	1345.5(5)	1522.9(5)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.176	1.160	1.093
μ [mm ⁻¹]	0.174	0.158	0.214
<i>F</i> (000)	848	508	544
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.2 × 0.1	0.5 × 0.1 × 0.1	0.3 × 0.3 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	4.28–54.82	4.50–49.42	4.54–56.00
Index-Breite	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -35 ≤ <i>k</i> ≤ 35, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gemessene Reflexe	27342	8344	22192
unabhängige Reflexe	4711	4314	6771
<i>R</i> _{int}	0.0435	0.0470	0.0400
zur Verfeinerung benutzt	4711	4314	6771
verfeinerte Parameter	251	297	301
Restraints		31	
<i>S</i> ^{a)}	1.018	0.886	1.027
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0675/0.7061	0.0962/0.0000	0.0564/0.5354
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0424	0.0561	0.0413
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1197	0.1589	0.1132
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.257/-0.357	+0.593/-0.351	+0.546/-0.587

^{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 $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$. ^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A3: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **20a**, **20b** und **20c**.

	20a	20b	20c
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	320.57	320.57	320.57
Messtemperatur [K]	193(2)	98(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 2 ₁ (4)
<i>a</i> [Å]	7.2101(7)	6.38390(10)	6.38110(10)
<i>b</i> [Å]	10.3988(9)	34.3846(7)	34.4035(5)
<i>c</i> [Å]	24.7782(19)	16.9624(3)	16.9624(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	91.1510(10)	91.1590(10)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1857.8(3)	3722.63(12)	3723.3(10)
<i>Z</i>	4	8	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.146	1.144	1.144
μ [mm ⁻¹]	0.193	0.193	0.193
<i>F</i> (000)	696	1392	1392
Kristalldimensionen [mm]	0.3 × 0.3 × 0.1	0.4 × 0.25 × 0.25	0.26 × 0.20 × 0.08
Messbereich 2 θ [°]	5.12–56.22	2.40–56.94	2.68–57.16
Index-Breite	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –32 ≤ <i>l</i> ≤ 32	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, –46 ≤ <i>k</i> ≤ 46, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, –46 ≤ <i>k</i> ≤ 46, –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gemessene Reflexe	13785	156957	178610
unabhängige Reflexe	4264	18525	18885
<i>R</i> _{int}	0.1007	0.0411	0.0488
Absorptionskorrektur		multiscan	multiscan
max./min. Transmission		1.0/0.843	1.0/0.822072
zur Verfeinerung benutzt	4264	18525	18885
verfeinerte Parameter	196	781	781
Restraints		1	1
<i>S</i> ^{a)}	1.101	1.045	1.042
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0824/0.0000	0.0327/0.7234	0.0333/0.7877
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0502	0.0270	0.0289
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1409	0.0665	0.0703
abs. Strukturparameter	+0.13(16)	–0.02(3)	–0.02(4)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.346/–0.364	+0.295/–0.158	+0.315/–0.228

^{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 $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$. ^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

Tabelle A4: Kristallographische Daten und Angaben zu der Kristallstrukturanalyse von **20d**.

20d	
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₈ O ₂ Si ₂
Molekülmasse [g mol ⁻¹]	320.57
Messtemperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)
<i>a</i> [Å]	7.2263(2)
<i>b</i> [Å]	10.4076(3)
<i>c</i> [Å]	24.6712(6)
<i>V</i> [Å ³]	1855.48(9)
<i>Z</i>	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.148
μ [mm ⁻¹]	0.194
<i>F</i> (000)	696
Kristalldimensionen [mm]	0.3 × 0.25 × 0.25
Messbereich 2 θ [°]	3.30–56.60
Index-Breite	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 31
gemessene Reflexe	20025
unabhängige Reflexe	4600
<i>R</i> _{int}	0.0396
Absorptionskorrektur	multiscan
max./min. Transmission	1.0/0.735175
zur Verfeinerung benutzt	4600
verfeinerte Parameter	196
Restraints	
<i>S</i> ^{a)}	1.076
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0356/0.3243
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0272
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0710
abs. Strukturparameter	+0.02(7)
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	+0.326/-0.141

^{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 $P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$. ^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^{d)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$.

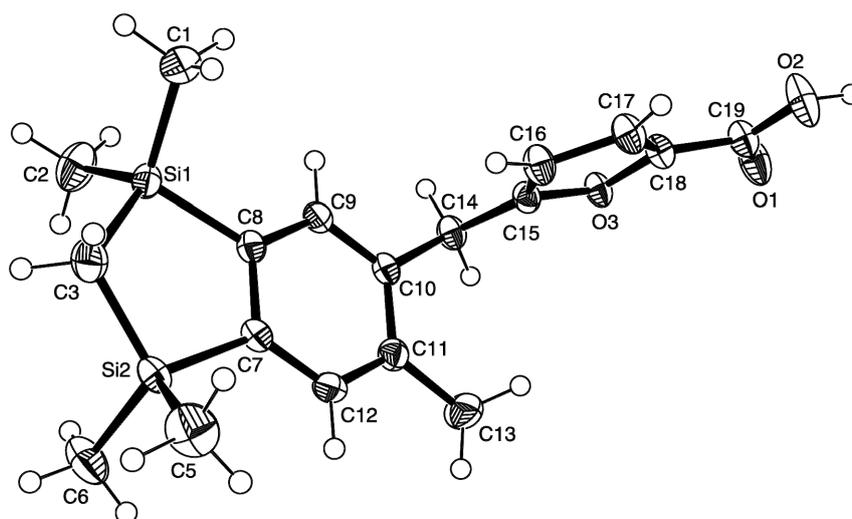
5-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disila-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)methyl]-2-furoesäure (**8**)

Abb. A1: Struktur von **8** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

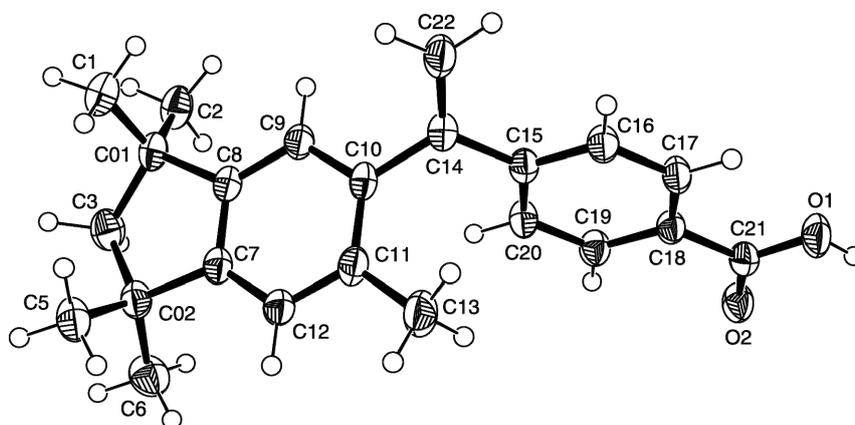
Tabelle A5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **8**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}		
Si1	7431(1)	9989(1)	5160(1)	25(1)	C9	9113(1)	9036(1)	6656(1)	23(1)
Si2	6495(1)	10326(1)	7014(1)	26(1)	C10	9605(1)	8681(1)	7652(1)	22(1)
O1	14100(1)	9023(1)	9579(1)	41(1)	C11	9170(1)	8813(1)	8526(1)	26(1)
O2	14140(1)	11111(1)	9340(1)	44(1)	C12	8254(1)	9320(1)	8357(1)	27(1)
O3	12219(1)	8968(1)	8573(1)	25(1)	C13	9670(1)	8395(2)	9614(1)	39(1)
C1	8122(1)	11074(2)	4468(1)	42(1)	C14	10622(1)	8205(1)	7795(1)	26(1)
C2	7073(1)	8571(2)	4321(1)	46(1)	C15	11309(1)	9271(1)	8080(1)	23(1)
C3	6392(1)	10735(2)	5583(1)	36(1)	C16	11230(1)	10523(1)	7914(1)	29(1)
C5	6352(1)	11726(2)	7824(2)	49(1)	C17	12141(1)	11054(1)	8315(1)	29(1)
C6	5642(1)	9074(2)	7226(2)	47(1)	C18	12718(1)	10083(1)	8707(1)	25(1)
C7	7751(1)	9685(1)	7352(1)	23(1)	C19	13714(1)	10025(1)	9247(1)	28(1)
C8	8187(1)	9532(1)	6479(1)	23(1)					

Tabelle A6: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **8**.

Si1–C2	1.8670(18)	Si2–C7	1.8903(13)	C7–C8	1.4107(19)
Si1–C1	1.8670(16)	O1–C19	1.2366(18)	C8–C9	1.4034(17)
Si1–C3	1.8692(15)	O2–HO2	0.87(2)	C9–C10	1.3861(19)
Si1–C8	1.8837(14)	O2–C19	1.3019(18)	C10–C11	1.4076(19)
Si2–C5	1.8568(18)	O3–C15	1.3664(15)	C10–C14	1.5194(17)
Si2–C6	1.8681(17)	O3–C18	1.3780(16)	C11–C12	1.3954(19)
Si2–C3	1.8762(17)	C7–C12	1.403(2)	C11–C13	1.507(2)

C14–C15	1.4976(18)	C6–Si2–C7	109.33(7)	C12–C11–C13	120.61(13)
C15–C16	1.350(2)	C3–Si2–C7	100.77(6)	C10–C11–C13	121.06(12)
C16–C17	1.4192(19)	HO2–O2–C19	111.4(16)	C11–C12–C7	122.52(13)
C17–C18	1.354(2)	C15–O3–C18	106.04(10)	C15–C14–C10	110.10(11)
C18–C19	1.4554(19)	Si1–C3–Si2	106.66(7)	C16–C15–O3	110.29(11)
		C12–C7–C8	118.74(12)	C16–C15–C14	132.80(12)
C1–Si1–C2	109.32(9)	C12–C7–Si2	126.55(10)	O3–C15–C14	116.86(11)
C2–Si1–C3	111.95(8)	C8–C7–Si2	114.68(10)	C15–C16–C17	107.16(12)
C1–Si1–C3	114.39(8)	C9–C8–C7	118.46(12)	C18–C17–C16	106.08(12)
C2–Si1–C8	110.73(7)	C9–C8–Si1	126.25(10)	C17–C18–O3	110.43(11)
C1–Si1–C8	109.30(7)	C7–C8–Si1	115.27(9)	C17–C18–C19	132.41(13)
C3–Si1–C8	100.86(7)	C10–C9–C8	122.35(12)	O3–C18–C19	117.12(12)
C5–Si2–C6	109.65(9)	C9–C10–C11	119.59(12)	O1–C19–O2	124.48(13)
C5–Si2–C3	112.00(9)	C9–C10–C14	119.62(12)	O1–C19–C18	121.81(13)
C6–Si2–C3	113.03(9)	C11–C10–C14	120.73(12)	O2–C19–C18	113.71(12)
C5–Si2–C7	111.80(7)	C12–C11–C10	118.32(13)		

4-[(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)ethenyl]benzoesäure (**9a**)**Abb. A2:** Struktur von **9a** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).**Tabelle A7:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **9a**. 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}
C01	8143(3)	10094(2)	6967(1)	34(1)	O2	6252(2)	1116(1)	9475(1)	40(1)
C02	7823(3)	8041(2)	5788(1)	34(1)	C1	6539(3)	11250(2)	6901(1)	43(1)
O1	2822(2)	1219(1)	9991(1)	43(1)	C2	9981(3)	10764(2)	7621(1)	44(1)

C3	9274(3)	9548(2)	6220(1)	43(1)	C14	2908(3)	6764(2)	8341(1)	31(1)
C5	6137(3)	8242(2)	5161(1)	42(1)	C15	3322(3)	5459(2)	8665(1)	29(1)
C6	9401(3)	6916(2)	5445(1)	48(1)	C16	1669(3)	4835(2)	9091(1)	32(1)
C7	6469(3)	7535(2)	6410(1)	31(1)	C17	2014(3)	3622(2)	9393(1)	32(1)
C8	6688(3)	8649(2)	7065(1)	30(1)	C18	4045(3)	2994(2)	9275(1)	29(1)
C9	5547(3)	8380(2)	7690(1)	30(1)	C19	5700(3)	3593(2)	8844(1)	33(1)
C10	4127(3)	7001(2)	7658(1)	30(1)	C20	5344(3)	4813(2)	8545(1)	33(1)
C11	3841(3)	5892(2)	6982(1)	34(1)	C21	4469(3)	1694(2)	9588(1)	32(1)
C12	5047(3)	6175(2)	6369(1)	34(1)	C22	1550(3)	7726(2)	8664(1)	44(1)
C13	2187(4)	4438(2)	6895(1)	49(1)					

Tabelle A8: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **9a**.

C01–C8	1.5252(19)	C18–C19	1.396(2)	C9–C10–C14	118.80(13)
C01–C2	1.532(2)	C18–C21	1.484(2)	C12–C7–C02	127.65(13)
C01–C1	1.535(2)	C19–C20	1.391(2)	C11–C10–C14	121.70(13)
C01–C3	1.555(2)			C12–C11–C10	118.93(13)
C02–C7	1.525(2)	C8–C01–C2	112.47(13)	C12–C11–C13	119.20(14)
C02–C6	1.535(2)	C8–C01–C1	109.46(13)	C10–C11–C13	121.82(14)
C02–C5	1.536(2)	C2–C01–C1	109.09(14)	C7–C12–C11	121.11(14)
C02–C3	1.555(2)	C8–C01–C3	101.76(12)	C22–C14–C15	121.00(14)
O1–C21	1.3146(18)	C2–C01–C3	111.68(14)	C22–C14–C10	120.40(14)
O2–C21	1.238(2)	C1–C01–C3	112.25(14)	C15–C14–C10	118.57(13)
C7–C8	1.389(2)	C7–C02–C6	111.95(14)	C20–C15–C16	117.89(14)
C7–C12	1.390(2)	C7–C02–C5	110.22(13)	C20–C15–C14	121.37(13)
C8–C9	1.394(2)	C6–C02–C5	108.77(14)	C16–C15–C14	120.74(14)
C9–C10	1.4059(19)	C7–C02–C3	101.74(12)	C17–C16–C15	121.64(14)
C10–C11	1.412(2)	C6–C02–C3	111.35(14)	C16–C17–C18	119.95(13)
C10–C14	1.500(2)	C5–C02–C3	112.73(14)	C17–C18–C19	119.16(14)
C11–C12	1.397(2)	C02–C3–C01	108.71(12)	C17–C18–C21	121.38(13)
C11–C13	1.513(2)	C8–C7–C12	120.09(13)	C19–C18–C21	119.46(14)
C14–C22	1.333(2)	C8–C7–C02	112.18(12)	C20–C19–C18	120.54(15)
C14–C15	1.496(2)	C7–C8–C01	111.63(13)	C19–C20–C15	120.82(13)
C15–C20	1.397(2)	C7–C8–C9	119.83(13)	O2–C21–O1	123.35(14)
C15–C16	1.400(2)	C9–C8–C01	128.46(13)	O2–C21–C18	121.69(13)
C16–C17	1.386(2)	C8–C9–C10	120.49(13)	O1–C21–C18	114.96(14)
C17–C18	1.393(2)	C9–C10–C11	119.48(13)		

(*E*)-4-[2-(5,5,8,8-Tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoesäure (Disila-TTNPB, **10b**)

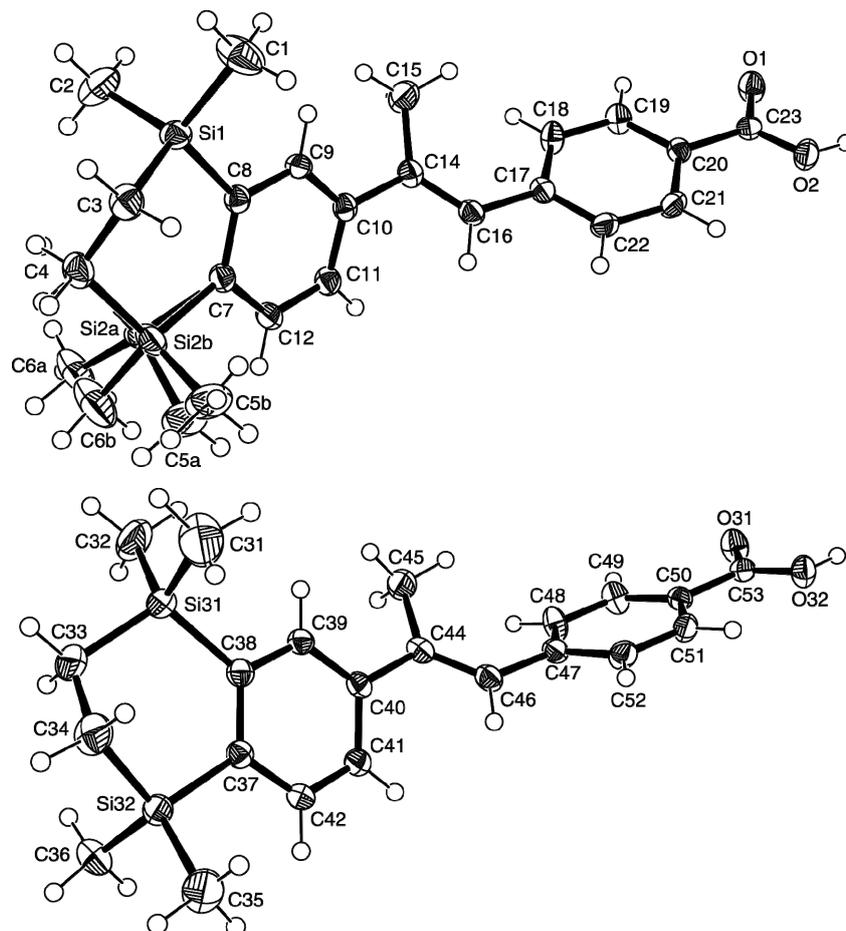


Abb. A3: Struktur der Moleküle I (oben) und II (unten) im Kristall von **10b** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **10b**. 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	5512(1)	3377(1)	3987(1)	28(1)	C9	5776(2)	2613(2)	2751(1)	23(1)
O1	6068(2)	-3949(2)	144(1)	33(1)	C10	5616(2)	2654(2)	2077(1)	23(1)
O2	3902(2)	-3878(2)	264(1)	33(1)	C11	5036(2)	3772(2)	1708(1)	26(1)
C1	5381(4)	1626(3)	4404(1)	54(1)	C12	4582(2)	4765(2)	2008(1)	27(1)
C2	7144(3)	3973(4)	4132(1)	50(1)	C14	5965(2)	1514(2)	1790(1)	25(1)
C3	4189(3)	4348(2)	4313(1)	33(1)	C15	7168(3)	751(3)	2028(2)	45(1)
C4	4224(3)	5781(2)	3948(1)	35(1)	C16	5161(2)	1187(2)	1362(1)	24(1)
Si2a	3990(9)	6095(8)	3038(4)	29(1)	C17	5199(2)	38(2)	1066(1)	23(1)
C5a	2239(11)	6180(20)	2886(8)	65(3)	C18	6334(2)	-636(2)	930(1)	29(1)
C6a	4807(18)	7643(8)	2622(6)	57(3)	C19	6274(2)	-1744(2)	684(1)	28(1)
C7	4689(2)	4698(2)	2688(1)	25(1)	C20	5085(2)	-2215(2)	560(1)	22(1)
C8	5315(2)	3597(2)	3065(1)	23(1)	C21	3953(2)	-1538(2)	668(1)	30(1)

C22	4021(2)	-423(2)	909(1)	30(1)	C41	-193(2)	1271(2)	8280(1)	26(1)
C23	5041(2)	-3423(2)	306(1)	23(1)	C42	-564(2)	260(2)	8003(1)	26(1)
Si31	987(1)	1345(1)	6057(1)	35(1)	C44	825(2)	3452(2)	8179(1)	25(1)
Si32	-791(1)	-1222(1)	7022(1)	29(1)	C45	2068(3)	4145(3)	7927(1)	37(1)
O31	1049(2)	8814(2)	9854(1)	35(1)	C46	-41(2)	3843(2)	8606(1)	27(1)
O32	-1092(2)	9021(2)	9731(1)	31(1)	C47	12(2)	4985(2)	8908(1)	25(1)
C31	-27(5)	2607(4)	5530(2)	84(1)	C48	1149(2)	5417(2)	9128(1)	31(1)
C32	2728(4)	1790(4)	5914(2)	70(1)	C49	1139(2)	6532(2)	9377(1)	30(1)
C33	748(3)	-271(3)	5856(1)	40(1)	C50	-12(2)	7222(2)	9429(1)	22(1)
C34	-614(3)	-815(3)	6096(1)	43(1)	C51	-1167(2)	6772(2)	9239(1)	26(1)
C35	-2506(3)	-1594(3)	7309(2)	54(1)	C52	-1154(2)	5661(2)	8988(1)	29(1)
C36	264(3)	-2657(3)	7341(1)	44(1)	C53	-11(2)	8424(2)	9690(1)	23(1)
C37	-246(2)	213(2)	7342(1)	23(1)	Si2b	3739(13)	5945(10)	3062(4)	38(2)
C38	494(2)	1245(2)	6956(1)	24(1)	C5b	1977(12)	5580(20)	3072(8)	63(3)
C39	853(2)	2261(2)	7248(1)	24(1)	C6b	4070(30)	7609(10)	2582(6)	76(5)
C40	509(2)	2309(2)	7903(1)	23(1)					

Tabelle A10: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **10b**.

Si1-C2	1.871(3)	C17-C22	1.397(3)	C40-C44	1.490(3)
Si1-C1	1.873(3)	C17-C18	1.405(3)	C41-C42	1.384(3)
Si1-C3	1.876(3)	C18-C19	1.376(3)	C44-C46	1.349(3)
Si1-C8	1.898(2)	C19-C20	1.390(3)	C44-C45	1.508(3)
O1-C23	1.250(3)	C20-C21	1.390(3)	C46-C47	1.476(3)
O2-C23	1.294(3)	C20-C23	1.484(3)	C47-C48	1.398(3)
C3-C4	1.543(4)	C21-C22	1.378(3)	C47-C52	1.406(3)
C4-Si2a	1.873(8)	Si31-C32	1.862(3)	C48-C49	1.384(3)
C4-Si2b	1.900(8)	Si31-C33	1.866(3)	C49-C50	1.391(3)
Si2a-C5a	1.846(9)	Si31-C31	1.869(4)	C50-C51	1.396(3)
Si2a-C6a	1.877(9)	Si31-C38	1.892(2)	C50-C53	1.483(3)
Si2a-C7	1.892(7)	Si32-C35	1.865(3)	C51-C52	1.381(3)
C7-C12	1.409(3)	Si32-C36	1.867(3)	Si2b-C6b	1.857(10)
C7-C8	1.418(4)	Si32-C34	1.879(3)	Si2b-C5b	1.864(10)
C7-Si2b	1.897(8)	Si32-C37	1.886(2)		
C8-C9	1.402(3)	O31-C53	1.264(3)	C2-Si1-C1	108.99(17)
C9-C10	1.408(3)	O32-C53	1.277(3)	C2-Si1-C3	110.65(13)
C10-C11	1.402(3)	C33-C34	1.551(4)	C1-Si1-C3	110.13(13)
C10-C14	1.484(3)	C37-C42	1.407(3)	C2-Si1-C8	109.04(12)
C11-C12	1.391(3)	C37-C38	1.423(3)	C1-Si1-C8	110.68(12)
C14-C16	1.344(3)	C38-C39	1.405(3)	C3-Si1-C8	107.33(11)
C14-C15	1.510(4)	C39-C40	1.399(3)	C4-C3-Si1	111.20(17)
C16-C17	1.472(3)	C40-C41	1.400(3)	C3-C4-Si2a	115.9(3)

C3–C4–Si2b	110.3(4)	C9–C10–C14	120.5(2)	C37–C38–Si31	123.31(16)
Si2a–C4–Si2b	9.2(5)	C19–C18–C17	120.9(2)	C40–C39–C38	123.0(2)
C5a–Si2a–C4	109.4(6)	C18–C19–C20	120.5(2)	C39–C40–C41	117.51(19)
C5a–Si2a–C6a	110.8(6)	C19–C20–C21	119.5(2)	C39–C40–C44	121.2(2)
C4–Si2a–C6a	109.7(5)	C19–C20–C23	119.6(2)	C41–C40–C44	121.19(19)
C5a–Si2a–C7	106.9(5)	C21–C20–C23	120.9(2)	C42–C41–C40	120.7(2)
C4–Si2a–C7	109.9(4)	C22–C21–C20	119.6(2)	C41–C42–C37	122.3(2)
C6a–Si2a–C7	110.1(5)	C21–C22–C17	121.9(2)	C46–C44–C40	118.6(2)
C12–C7–C8	118.1(2)	O1–C23–O2	123.3(2)	C46–C44–C45	124.2(2)
C12–C7–Si2a	117.6(3)	O1–C23–C20	120.27(19)	C40–C44–C45	117.12(19)
C8–C7–Si2a	124.3(3)	O2–C23–C20	116.40(19)	C44–C46–C47	128.5(2)
C12–C7–Si2b	117.2(3)	C32–Si31–C33	109.50(14)	C48–C47–C52	118.4(2)
C8–C7–Si2b	123.9(3)	C32–Si31–C31	109.4(2)	C48–C47–C46	123.7(2)
Si2a–C7–Si2b	9.2(5)	C33–Si31–C31	110.42(17)	C52–C47–C46	117.9(2)
C9–C8–C7	119.0(2)	C32–Si31–C38	109.43(14)	C49–C48–C47	120.6(2)
C9–C8–Si1	118.51(18)	C33–Si31–C38	108.69(11)	C48–C49–C50	120.3(2)
C7–C8–Si1	122.47(15)	C31–Si31–C38	109.42(14)	C49–C50–C51	119.77(19)
C8–C9–C10	122.8(2)	C35–Si32–C36	109.40(16)	C49–C50–C53	120.0(2)
C11–C10–C9	117.27(19)	C35–Si32–C34	111.32(15)	C51–C50–C53	120.3(2)
C11–C10–C14	122.05(19)	C36–Si32–C34	108.93(14)	C52–C51–C50	119.8(2)
C9–C10–C14	120.5(2)	C35–Si32–C37	109.35(12)	C51–C52–C47	121.0(2)
C12–C11–C10	120.9(2)	C36–Si32–C37	109.52(12)	O31–C53–O32	123.3(2)
C11–C12–C7	121.8(2)	C34–Si32–C37	108.30(12)	O31–C53–C50	119.0(2)
C16–C14–C10	118.3(2)	C34–C33–Si31	111.69(19)	O32–C53–C50	117.74(19)
C16–C14–C15	124.2(2)	C33–C34–Si32	111.45(19)	C6b–Si2b–C5b	110.4(7)
C10–C14–C15	117.4(2)	C42–C37–C38	117.81(19)	C6b–Si2b–C7	110.8(6)
C14–C16–C17	129.2(2)	C42–C37–Si32	118.51(17)	C5b–Si2b–C7	108.6(6)
C22–C17–C18	117.38(19)	C38–C37–Si32	123.68(16)	C6b–Si2b–C4	110.2(6)
C22–C17–C16	117.8(2)	C39–C38–C37	118.67(19)	C5b–Si2b–C4	108.2(6)
C18–C17–C16	124.8(2)	C39–C38–Si31	118.00(16)	C7–Si2b–C4	108.5(4)

(*E*)-4-[2-(3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)prop-1-enyl]benzoesäure (Disila-3-methyl-TTNPB, **11b**)

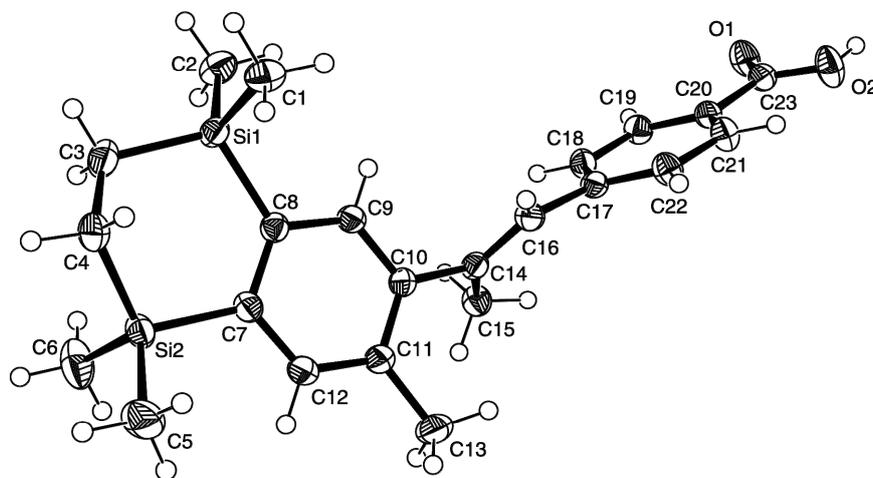


Abb. A4: Struktur von **11b** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **11b**. 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	12137(1)	6362(1)	10449(1)	26(1)	C11	8580(3)	6754(1)	7245(1)	29(1)
Si2	12945(1)	5652(1)	8337(1)	29(1)	C12	10012(3)	6354(1)	7363(2)	29(1)
O1	110(2)	9402(1)	9991(1)	39(1)	C13	7683(5)	6911(1)	6202(2)	45(1)
O2	2377(3)	9918(1)	9308(1)	43(1)	C14	6421(3)	7407(1)	8092(1)	24(1)
C1	14179(4)	6872(1)	10682(2)	37(1)	C15	4096(3)	7258(1)	7751(2)	30(1)
C2	10209(4)	6376(1)	11438(2)	38(1)	C16	7019(3)	7856(1)	8437(1)	26(1)
C3	13608(4)	5759(1)	10467(2)	37(1)	C17	5563(3)	8269(1)	8641(1)	24(1)
C4	14845(4)	5686(1)	9528(2)	35(1)	C18	3629(3)	8194(1)	9089(2)	28(1)
C5	14555(4)	5660(1)	7232(2)	46(1)	C19	2388(3)	8589(1)	9366(2)	28(1)
C6	11231(4)	5081(1)	8317(2)	52(1)	C20	3048(3)	9068(1)	9193(1)	26(1)
C7	11043(3)	6199(1)	8292(1)	25(1)	C21	4955(3)	9149(1)	8739(2)	31(1)
C8	10643(3)	6467(1)	9163(1)	24(1)	C22	6199(3)	8752(1)	8476(2)	30(1)
C9	9164(3)	6863(1)	9042(1)	24(1)	C23	1714(3)	9479(1)	9529(2)	28(1)
C10	8096(3)	7007(1)	8110(1)	24(1)					

Tabelle A12: Bindungslängen [\AA] und –winkel [$^\circ$] von **11b**

Si1–C2	1.870(2)	Si2–C5	1.868(2)	O1–C23	1.236(2)
Si1–C3	1.874(2)	Si2–C4	1.873(2)	O2–C23	1.310(2)
Si1–C1	1.876(2)	Si2–C6	1.878(2)	C3–C4	1.551(3)
Si1–C8	1.883(2)	Si2–C7	1.8903(18)	C7–C12	1.399(3)

C7–C8	1.421(2)	C2–Si1–C8	111.20(10)	C12–C11–C10	118.35(18)
C8–C9	1.409(2)	C3–Si1–C8	109.35(9)	C12–C11–C13	119.23(17)
C9–C10	1.401(3)	C1–Si1–C8	106.74(9)	C10–C11–C13	122.38(17)
C10–C11	1.408(2)	C5–Si2–C4	109.90(11)	C11–C12–C7	123.66(17)
C10–C14	1.497(2)	C5–Si2–C6	109.97(13)	C10–C14–C15	115.84(15)
C11–C12	1.398(3)	C4–Si2–C6	110.40(12)	C14–C16–C17	127.42(18)
C11–C13	1.506(3)	C5–Si2–C7	110.17(10)	C16–C14–C10	119.73(18)
C14–C16	1.347(3)	C4–Si2–C7	108.28(8)	C16–C14–C15	124.25(16)
C14–C15	1.506(3)	C6–Si2–C7	108.08(10)	C19–C18–C17	120.92(16)
C16–C17	1.481(2)	C4–C3–Si1	112.34(13)	C18–C19–C20	120.21(17)
C17–C22	1.399(2)	C3–C4–Si2	112.49(15)	C21–C20–C19	119.51(16)
C17–C18	1.402(3)	C12–C7–C8	118.22(16)	C21–C20–C23	122.03(16)
C18–C19	1.393(2)	C12–C7–Si2	119.00(13)	C19–C20–C23	118.44(17)
C19–C20	1.396(2)	C8–C7–Si2	122.77(14)	C22–C17–C18	118.02(16)
C20–C21	1.395(3)	C9–C8–C7	117.83(17)	C22–C17–C16	120.17(17)
C20–C23	1.485(2)	C9–C8–Si1	117.77(13)	C18–C17–C16	121.55(15)
C21–C22	1.391(3)	C7–C8–Si1	124.19(14)	C22–C21–C20	119.89(17)
		C10–C9–C8	123.35(16)	C21–C22–C17	121.45(18)
C2–Si1–C3	110.57(10)	C9–C10–C11	118.48(16)	O1–C23–O2	123.49(16)
C2–Si1–C1	109.26(10)	C9–C10–C14	118.19(16)	O1–C23–C20	121.32(16)
C3–Si1–C1	109.64(11)	C11–C10–C14	123.28(17)	O2–C23–C20	115.19(16)

(3-Hydroxypropyl)ammonium-(E)-4-[2-(3,5,5,8,8-pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-prop-1-enyl]benzoat (**11b**·H₂N(CH₂)₃OH)

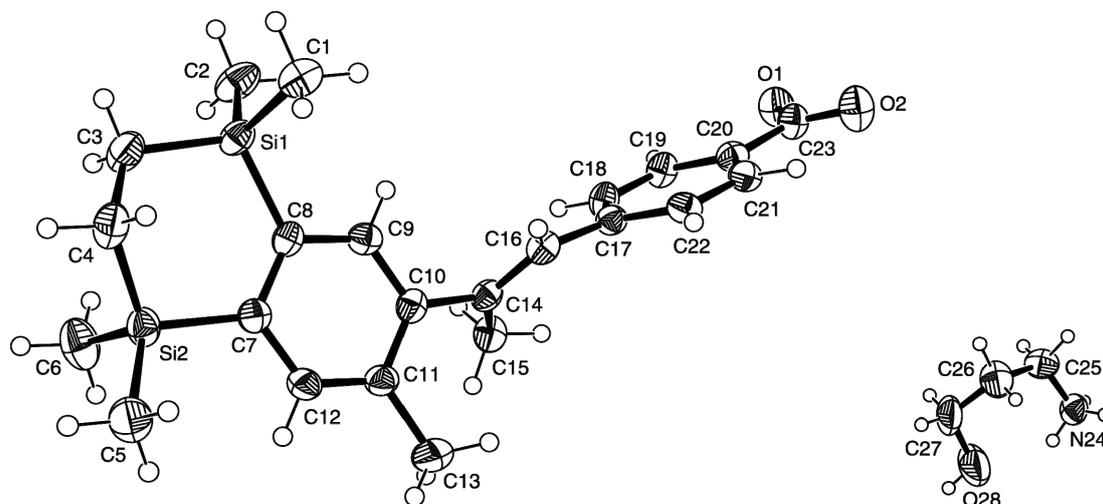


Abb. A5: Struktur von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH. 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	1185(2)	5315(1)	2797(1)	33(1)	C13	5930(9)	11472(4)	3976(2)	51(1)
Si2	571(2)	6637(1)	4169(1)	35(1)	C15	9497(7)	10246(4)	3088(2)	38(1)
O1	12984(5)	11032(3)	477(1)	46(1)	C14	7059(6)	9999(3)	2853(1)	30(1)
O2	10441(5)	12542(3)	288(1)	53(1)	C16	6317(6)	10279(4)	2361(1)	31(1)
C1	-671(8)	5881(4)	2251(2)	46(1)	C17	7687(6)	10728(4)	1938(1)	30(1)
C2	3157(8)	4065(4)	2469(2)	51(1)	C18	9672(6)	10086(4)	1813(2)	35(1)
C3	-528(8)	4327(4)	3251(2)	44(1)	C19	10816(7)	10406(4)	1382(2)	34(1)
C4	-1621(7)	5378(4)	3685(2)	44(1)	C20	10034(6)	11383(4)	1055(1)	32(1)
C5	-857(8)	7940(5)	4655(2)	49(1)	C21	8104(6)	12044(4)	1184(1)	31(1)
C6	2413(9)	5537(5)	4549(2)	57(1)	C22	6949(6)	11717(4)	1615(1)	31(1)
C7	2447(6)	7677(4)	3757(1)	30(1)	C23	11252(7)	11682(4)	571(2)	37(1)
C8	2783(6)	7070(4)	3209(1)	29(1)	N24	5740(7)	1906(4)	9730(1)	52(1)
C9	4279(6)	7900(4)	2945(1)	32(1)	C25	4270(9)	2131(5)	9272(2)	56(1)
C10	5428(6)	9285(4)	3178(1)	30(1)	C26	5406(11)	2998(5)	8882(2)	69(1)
C11	4984(7)	9905(4)	3713(1)	33(1)	C27	6263(13)	4584(6)	9109(3)	97(2)
C12	3557(7)	9081(4)	3984(1)	34(1)	O28	7854(13)	4609(5)	9568(3)	161(3)

Tabelle A14: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **11b**·H₂N(CH₂)₃OH.

Si1–C1	1.865(4)	C15–C14	1.506(6)	C2–Si1–C8	111.11(18)
Si1–C2	1.869(4)	C14–C16	1.349(5)	C3–Si1–C8	109.69(17)
Si1–C3	1.880(4)	C16–C17	1.479(5)	C4–Si2–C5	109.2(2)
Si1–C8	1.888(4)	C17–C22	1.398(5)	C4–Si2–C6	110.5(2)
Si2–C4	1.868(5)	C17–C18	1.411(5)	C5–Si2–C6	110.7(2)
Si2–C5	1.876(4)	C18–C19	1.378(5)	C4–Si2–C7	108.15(17)
Si2–C6	1.879(4)	C19–C20	1.406(5)	C5–Si2–C7	111.13(17)
Si2–C7	1.885(4)	C20–C21	1.392(5)	C6–Si2–C7	107.12(19)
O1–C23	1.265(5)	C20–C23	1.513(5)	C4–C3–Si1	113.9(3)
O2–C23	1.256(5)	C21–C22	1.386(5)	C3–C4–Si2	111.5(3)
C3–C4	1.556(5)	N24–C25	1.442(6)	C12–C7–C8	117.9(3)
C7–C12	1.400(5)	C25–C26	1.524(7)	C12–C7–Si2	120.5(3)
C7–C8	1.426(5)	C26–C27	1.500(7)	C8–C7–Si2	121.6(3)
C8–C9	1.400(5)	C27–O28	1.425(7)	C9–C8–C7	117.3(3)
C9–C10	1.397(5)			C9–C8–Si1	117.7(3)
C10–C11	1.417(5)	C1–Si1–C2	108.7(2)	C7–C8–Si1	124.8(3)
C10–C14	1.494(5)	C1–Si1–C3	111.2(2)	C10–C9–C8	124.6(3)
C11–C12	1.382(5)	C2–Si1–C3	109.53(19)	C9–C10–C11	117.3(3)
C11–C13	1.516(5)	C1–Si1–C8	106.60(17)	C9–C10–C14	118.2(3)

C11–C10–C14	124.5(3)	C22–C17–C18	117.5(3)	C21–C22–C17	121.4(3)
C12–C11–C10	118.7(3)	C22–C17–C16	120.7(3)	O2–C23–O1	125.0(3)
C12–C11–C13	119.8(3)	C18–C17–C16	121.7(3)	O2–C23–C20	117.3(3)
C10–C11–C13	121.4(3)	C19–C18–C17	121.1(3)	O1–C23–C20	117.7(3)
C11–C12–C7	124.1(3)	C18–C19–C20	120.8(3)	N24–C25–C26	115.0(4)
C16–C14–C10	119.3(3)	C21–C20–C19	118.2(3)	C27–C26–C25	116.1(4)
C16–C14–C15	124.3(3)	C21–C20–C23	121.3(3)	O28–C27–C26	107.7(4)
C10–C14–C15	116.2(3)	C19–C20–C23	120.4(3)		
C14–C16–C17	127.7(4)	C22–C21–C20	120.9(3)		

3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthol (**13**)

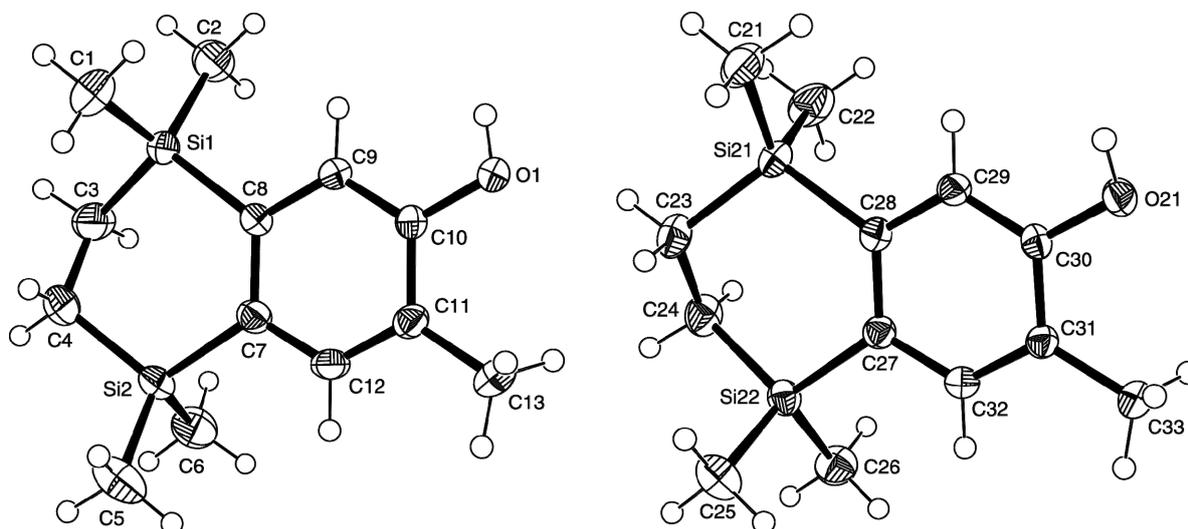


Abb. A6: Struktur der Moleküle I (links) und II (rechts) im Kristall von **13** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **13**. 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	6409(1)	4093(1)	1361(1)	38(1)	C8	7864(2)	3302(2)	2022(1)	26(1)
Si2	8331(1)	1924(1)	557(1)	33(1)	C9	8178(2)	3596(2)	2892(1)	25(1)
C1	4499(3)	3250(3)	1466(2)	65(1)	C10	9190(2)	3032(2)	3434(1)	23(1)
C2	6710(3)	5848(3)	1729(2)	55(1)	C11	9965(2)	2151(2)	3139(1)	26(1)
C3	6610(3)	3910(3)	253(1)	58(1)	C12	9675(2)	1887(2)	2276(1)	29(1)
C4	6613(3)	2478(3)	-14(1)	57(1)	C13	10997(2)	1488(2)	3731(1)	39(1)
C5	8088(3)	114(2)	392(2)	57(1)	O1	9464(1)	3301(1)	4290(1)	27(1)
C6	10012(3)	2717(2)	168(1)	47(1)	Si21	5780(1)	9102(1)	3418(1)	27(1)
C7	8641(2)	2415(2)	1705(1)	27(1)	Si22	2329(1)	6882(1)	2824(1)	27(1)

O21	7950(1)	5179(1)	4735(1)	28(1)	C27	4148(2)	6440(2)	3392(1)	23(1)
C21	6984(3)	10129(2)	4364(1)	42(1)	C28	5536(2)	7339(2)	3656(1)	23(1)
C22	6703(3)	9326(2)	2513(2)	47(1)	C29	6803(2)	6899(2)	4095(1)	23(1)
C23	3865(2)	9534(2)	3141(1)	35(1)	C30	6717(2)	5616(2)	4284(1)	22(1)
C24	2751(2)	8558(2)	2459(1)	36(1)	C31	5374(2)	4694(2)	4017(1)	22(1)
C25	1025(2)	6873(2)	3558(1)	41(1)	C32	4124(2)	5139(2)	3578(1)	24(1)
C26	1424(2)	5660(2)	1917(1)	39(1)	C33	5311(2)	3296(2)	4203(1)	30(1)

Tabelle A16: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **13**.

Si1–C1	1.867(3)	C7–C12	1.396(3)	C11–C12–C7	124.08(17)
Si1–C2	1.867(3)	C7–C8	1.419(2)	C22–Si21–C23	109.36(11)
Si1–C3	1.877(2)	C8–C9	1.408(2)	C22–Si21–C21	110.31(11)
Si1–C8	1.879(2)			C23–Si21–C21	110.80(10)
C9–C10	1.380(3)	C1–Si1–C2	109.27(13)	C22–Si21–C28	109.24(9)
C10–O1	1.385(2)	C1–Si1–C3	110.98(14)	C23–Si21–C28	108.34(9)
C10–C11	1.398(2)	C2–Si1–C3	110.69(14)	C21–Si21–C28	108.75(9)
C11–C12	1.395(3)	C1–Si1–C8	108.12(12)	C26–Si22–C25	109.60(10)
C11–C13	1.496(3)	C2–Si1–C8	110.06(10)	C26–Si22–C24	110.52(10)
Si21–C22	1.868(2)	C3–Si1–C8	107.67(10)	C25–Si22–C24	109.16(11)
Si21–C23	1.871(2)	C4–Si2–C6	109.38(13)	C26–Si22–C27	109.19(9)
Si21–C21	1.873(2)	C4–Si2–C5	110.43(14)	C25–Si22–C27	109.11(9)
Si21–C28	1.8874(18)	C6–Si2–C5	109.36(12)	C24–Si22–C27	109.23(9)
Si22–C26	1.870(2)	C4–Si2–C7	108.87(9)	C24–C23–Si21	112.28(14)
Si22–C25	1.875(2)	C6–Si2–C7	109.19(10)	C23–C24–Si22	112.33(14)
Si22–C24	1.880(2)	C5–Si2–C7	109.59(11)	C32–C27–C28	117.76(16)
Si22–C27	1.885(2)	C4–C3–Si1	111.1(2)	C32–C27–Si22	118.07(13)
O21–C30	1.383(2)	C3–C4–Si2	112.27(17)	C28–C27–Si22	124.16(13)
C23–C24	1.548(3)	C12–C7–C8	118.02(16)	C29–C28–C27	118.81(16)
C27–C32	1.408(2)	C12–C7–Si2	119.06(13)	C29–C28–Si21	118.09(13)
C27–C28	1.416(2)	C8–C7–Si2	122.93(15)	C27–C28–Si21	123.08(14)
C28–C29	1.402(3)	C9–C8–C7	118.19(18)	C30–C29–C28	121.45(15)
C29–C30	1.384(2)	C9–C8–Si1	117.29(13)	O21–C30–C29	121.91(15)
C30–C31	1.400(2)	C7–C8–Si1	124.51(13)	O21–C30–C31	116.77(15)
C31–C32	1.391(3)	C10–C9–C8	121.80(16)	C29–C30–C31	121.31(16)
C31–C33	1.503(2)	C9–C10–O1	121.50(15)	C32–C31–C30	116.81(16)
Si2–C4	1.865(3)	C9–C10–C11	121.20(16)	C32–C31–C33	122.50(15)
Si2–C6	1.869(2)	O1–C10–C11	117.30(16)	C30–C31–C33	120.69(16)
Si2–C5	1.873(3)	C12–C11–C10	116.68(17)	C31–C32–C27	123.82(16)
Si2–C7	1.8853(19)	C12–C11–C13	122.30(17)		
C3–C4	1.548(4)	C10–C11–C13	120.96(17)		

(2*R*,4*R*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan
(**20a**)

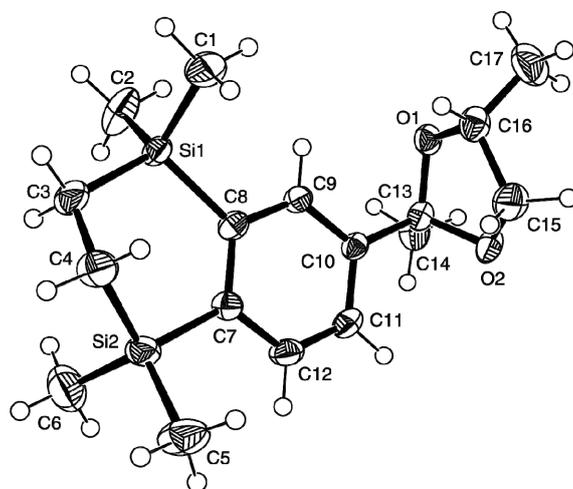


Abb. A7: Struktur von **20a** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **20a**. 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}
C2	2782(7)	4886(3)	7381(1)	54(1)	C12	1922(4)	4499(3)	9466(1)	33(1)
C1	-812(6)	3458(4)	7540(1)	48(1)	C13	-1173(4)	7307(2)	9108(1)	27(1)
C3	2860(5)	2168(3)	7836(1)	42(1)	C14	-54(5)	8504(3)	9192(1)	38(1)
C4	2529(6)	1381(3)	8353(1)	42(1)	C15	-3905(5)	6430(4)	9337(1)	44(1)
C6	5937(6)	2497(4)	8914(2)	63(1)	C16	-3965(4)	6749(3)	8735(1)	35(1)
C5	2803(7)	1358(3)	9580(1)	56(1)	C17	-5559(5)	7533(5)	8562(2)	58(1)
C7	2157(4)	3852(2)	8976(1)	27(1)	O2	-2430(3)	7176(2)	9545(1)	35(1)
C8	1324(4)	4380(2)	8511(1)	27(1)	O1	-2299(3)	7470(2)	8651(1)	29(1)
C9	270(4)	5489(2)	8568(1)	26(1)	Si1	1548(1)	3707(1)	7812(1)	28(1)
C10	11(4)	6099(2)	9060(1)	24(1)	Si2	3387(1)	2264(1)	8959(1)	35(1)
C11	904(4)	5595(3)	9510(1)	31(1)					

Tabelle A18: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **20a**.

C2–Si1	1.854(3)	C16–O1	1.432(4)	C10–C13	1.523(4)
C1–Si1	1.849(4)	C16–C17	1.473(5)	C11–C12	1.360(4)
C3–C4	1.539(4)	C7–C8	1.409(3)	C13–O1	1.405(3)
C3–Si1	1.860(3)	C7–Si2	1.875(3)	C13–O2	1.419(3)
C4–Si2	1.865(3)	C8–C9	1.388(4)	C13–C14	1.498(4)
C6–Si2	1.858(5)	C8–Si1	1.874(2)	C15–O2	1.413(4)
C5–Si2	1.853(3)	C9–C10	1.386(3)	C15–C16	1.529(4)
C7–C12	1.399(3)	C10–C11	1.391(4)		

C4–C3–Si1	113.9(2)	C9–C8–C7	118.3(2)	C1–Si1–C2	108.9(2)
C3–C4–Si2	110.9(2)	C9–C8–Si1	116.85(18)	C1–Si1–C3	111.03(17)
C12–C7–C8	118.1(2)	C7–C8–Si1	124.9(2)	C2–Si1–C3	110.06(18)
C12–C7–Si2	119.97(19)	C10–C9–C8	122.9(2)	C1–Si1–C8	108.04(14)
C8–C7–Si2	121.79(18)	C9–C10–C11	118.1(2)	C2–Si1–C8	109.11(13)
O2–C13–C10	109.8(2)	C9–C10–C13	121.5(2)	C3–Si1–C8	109.64(11)
C14–C13–C10	113.2(2)	C11–C10–C13	120.5(2)	C5–Si2–C6	109.9(2)
O2–C15–C16	104.9(2)	C12–C11–C10	120.0(2)	C5–Si2–C4	110.07(17)
O1–C16–C17	108.8(3)	C11–C12–C7	122.6(2)	C6–Si2–C4	110.12(18)
O1–C16–C15	103.5(2)	O1–C13–O2	104.9(2)	C5–Si2–C7	108.80(15)
C17–C16–C15	115.2(3)	O1–C13–C14	108.8(2)	C6–Si2–C7	110.76(17)
C15–O2–C13	104.83(19)	O2–C13–C14	108.6(2)	C4–Si2–C7	107.12(13)
C13–O1–C16	107.66(19)	O1–C13–C10	111.14(18)		

(2*S*,4*R*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan
(**20b**)

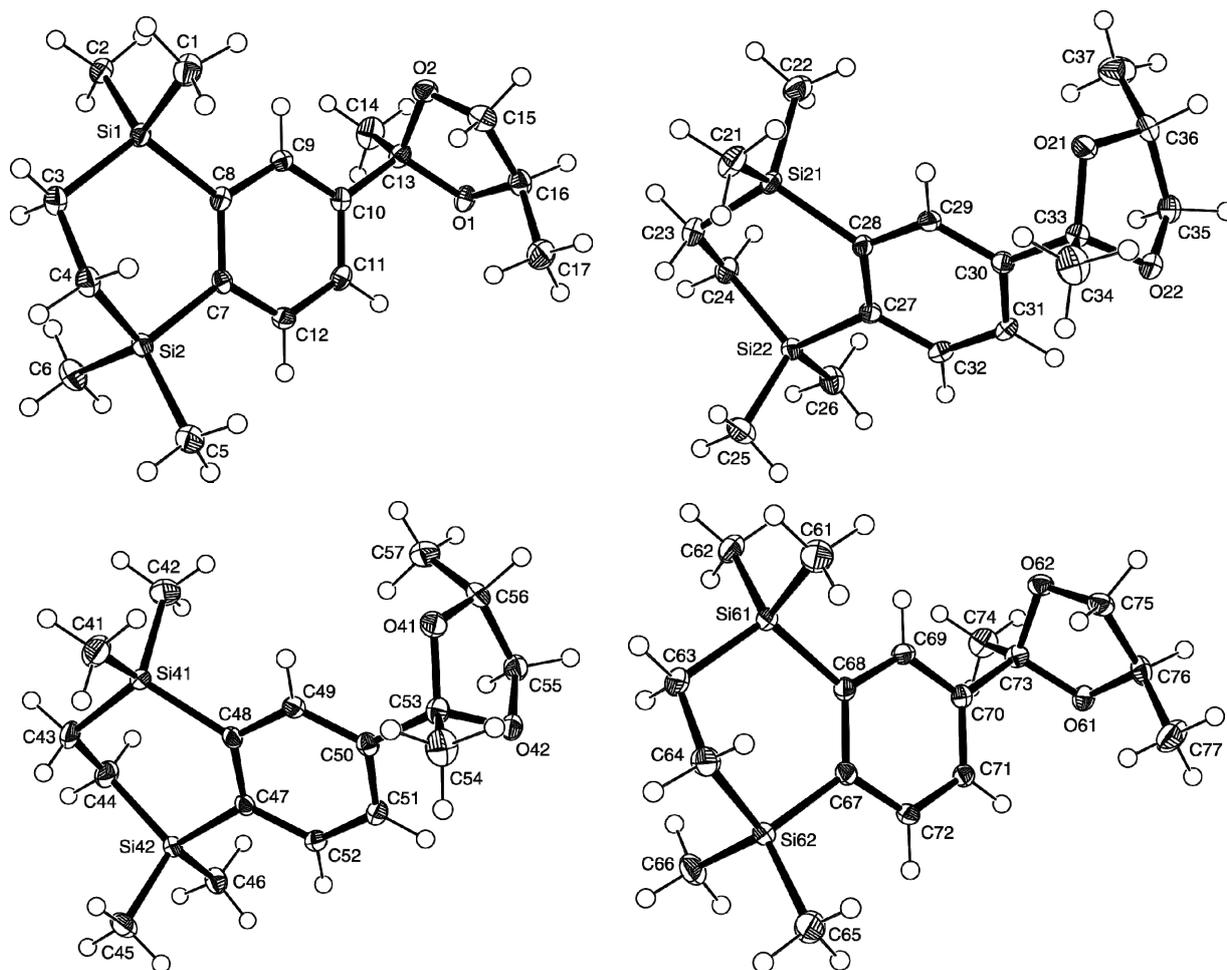


Abb. A8: Struktur der Moleküle I (oben, links), II (oben, rechts), III (unten, links) und IV (unten, rechts) im Kristall von **20b** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A19: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **20b**. 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	8924(1)	4094(1)	2722(1)	14(1)	C34	9603(2)	1368(1)	5055(1)	29(1)
Si2	7139(1)	3701(1)	928(1)	16(1)	C35	5649(2)	2045(1)	5544(1)	24(1)
C2	11342(2)	4378(1)	2964(1)	19(1)	C36	5989(2)	1813(1)	6299(1)	20(1)
C1	7376(2)	4028(1)	3636(1)	24(1)	C37	4024(2)	1722(1)	6740(1)	34(1)
C3	7266(2)	4352(1)	1959(1)	19(1)	Si41	2465(1)	3953(1)	7575(1)	17(1)
C4	5736(2)	4076(1)	1514(1)	20(1)	Si42	4173(1)	3551(1)	5812(1)	16(1)
C6	8727(2)	3928(1)	133(1)	26(1)	C41	125(2)	4247(1)	7838(1)	28(1)
C5	5217(2)	3353(1)	482(1)	27(1)	C42	4162(3)	3884(1)	8474(1)	33(1)
C7	8958(2)	3437(1)	1629(1)	15(1)	C43	3969(3)	4211(1)	6799(1)	26(1)
C8	9676(2)	3598(1)	2352(1)	15(1)	C44	5538(2)	3945(1)	6378(1)	25(1)
C9	10980(2)	3372(1)	2844(1)	16(1)	C45	2491(2)	3762(1)	5005(1)	24(1)
C10	11588(2)	2996(1)	2648(1)	15(1)	C46	6135(2)	3211(1)	5393(1)	22(1)
C11	10903(2)	2843(1)	1928(1)	17(1)	C47	2393(2)	3289(1)	6505(1)	14(1)
C12	9610(2)	3061(1)	1432(1)	17(1)	C48	1653(2)	3457(1)	7206(1)	16(1)
C13	13036(2)	2767(1)	3209(1)	17(1)	C49	317(2)	3238(1)	7683(1)	16(1)
C14	15291(2)	2893(1)	3140(1)	28(1)	C50	-299(2)	2861(1)	7487(1)	15(1)
O1	12889(1)	2360(1)	3060(1)	18(1)	C51	416(2)	2698(1)	6790(1)	17(1)
O2	12424(2)	2815(1)	4002(1)	20(1)	C52	1738(2)	2911(1)	6311(1)	16(1)
C15	10723(2)	2550(1)	4084(1)	22(1)	C53	-1812(2)	2636(1)	8000(1)	18(1)
C16	11328(2)	2203(1)	3574(1)	20(1)	C54	-4065(2)	2700(1)	7735(1)	27(1)
C17	9525(2)	2027(1)	3105(1)	29(1)	O41	-1584(2)	2744(1)	8806(1)	21(1)
Si21	3105(1)	178(1)	4910(1)	16(1)	O42	-1382(1)	2230(1)	7981(1)	19(1)
Si22	1197(1)	535(1)	3100(1)	16(1)	C55	316(2)	2179(1)	8533(1)	21(1)
O22	7245(2)	1905(1)	5042(1)	22(1)	C56	-91(2)	2481(1)	9175(1)	21(1)
O21	6962(2)	1461(1)	6026(1)	24(1)	C57	1855(2)	2695(1)	9458(1)	29(1)
C21	5537(2)	-101(1)	5172(1)	24(1)	Si61	6859(1)	210(1)	9753(1)	16(1)
C22	1569(2)	262(1)	5823(1)	27(1)	Si62	8344(1)	734(1)	8089(1)	17(1)
C23	1482(2)	-99(1)	4167(1)	23(1)	O61	3033(1)	1887(1)	10708(1)	18(1)
C24	-117(2)	158(1)	3710(1)	22(1)	O62	3420(1)	1343(1)	11450(1)	18(1)
C25	2812(2)	309(1)	2313(1)	25(1)	C61	8805(3)	203(1)	10588(1)	29(1)
C26	-811(2)	867(1)	2651(1)	24(1)	C62	4547(2)	-86(1)	10039(1)	25(1)
C27	3018(2)	816(1)	3775(1)	15(1)	C63	8074(2)	4(1)	8854(1)	23(1)
C28	3834(2)	666(1)	4496(1)	15(1)	C64	9665(2)	287(1)	8483(1)	24(1)
C29	5198(2)	899(1)	4951(1)	15(1)	C65	10328(2)	1091(1)	7745(1)	29(1)
C30	5795(2)	1271(1)	4716(1)	15(1)	C66	6543(3)	596(1)	7252(1)	28(1)
C31	4983(2)	1415(1)	4006(1)	16(1)	C67	6743(2)	948(1)	8901(1)	15(1)
C32	3618(2)	1190(1)	3550(1)	17(1)	C68	6064(2)	730(1)	9557(1)	16(1)
C33	7387(2)	1501(1)	5208(1)	18(1)	C69	4815(2)	911(1)	10118(1)	16(1)

C70	4226(2)	1300(1)	10058(1)	15(1)	C74	537(2)	1373(1)	10535(1)	26(1)
C71	4899(2)	1514(1)	9416(1)	16(1)	C75	5181(2)	1582(1)	11650(1)	20(1)
C72	6134(2)	1340(1)	8851(1)	16(1)	C76	4585(2)	1977(1)	11317(1)	22(1)
C73	2815(2)	1476(1)	10679(1)	17(1)	C77	6394(3)	2202(1)	10974(1)	34(1)

Tabelle A20: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **20b**.

Si1–C2	1.8654(14)	C23–C24	1.546(2)	Si61–C62	1.8653(15)
Si1–C1	1.8679(15)	C27–C32	1.3980(19)	Si61–C63	1.8654(15)
Si1–C3	1.8778(14)	C27–C28	1.4160(18)	Si61–C68	1.8836(14)
Si1–C8	1.8829(13)	C28–C29	1.4023(18)	Si62–C65	1.8654(16)
Si2–C5	1.8653(15)	C29–C30	1.3942(19)	Si62–C64	1.8699(15)
Si2–C4	1.8666(15)	C30–C31	1.3924(18)	Si62–C66	1.8709(15)
Si2–C6	1.8724(15)	C30–C33	1.5246(17)	Si62–C67	1.8808(14)
Si2–C7	1.8797(13)	C31–C32	1.3899(18)	O61–C73	1.4203(16)
C3–C4	1.5474(19)	C33–C34	1.5144(19)	O61–C76	1.4503(16)
C7–C12	1.4000(19)	C35–C36	1.518(2)	O62–C75	1.4281(16)
C7–C8	1.4139(18)	C36–C37	1.507(2)	O62–C73	1.4313(16)
C8–C9	1.4024(17)	Si41–C41	1.8648(16)	C63–C64	1.549(2)
C9–C10	1.3921(18)	Si41–C42	1.8688(15)	C67–C72	1.4054(19)
C10–C11	1.3912(19)	Si41–C43	1.8688(15)	C67–C68	1.4172(19)
C10–C13	1.5310(17)	Si41–C48	1.8860(13)	C68–C69	1.4008(19)
C11–C12	1.3888(18)	Si42–C46	1.8647(15)	C69–C70	1.3913(18)
C13–O2	1.4176(17)	Si42–C44	1.8652(15)	C70–C71	1.3899(19)
C13–O1	1.4249(16)	Si42–C45	1.8689(14)	C70–C73	1.5256(18)
C13–C14	1.5098(18)	Si42–C47	1.8818(13)	C71–C72	1.3895(19)
O1–C16	1.4420(17)	C43–C44	1.543(2)	C73–C74	1.5117(17)
O2–C15	1.4255(17)	C47–C52	1.4020(18)	C75–C76	1.519(2)
C15–C16	1.527(2)	C47–C48	1.4121(19)	C76–C77	1.515(2)
C16–C17	1.5130(19)	C48–C49	1.4065(19)		
Si21–C21	1.8705(15)	C49–C50	1.3924(18)	C2–Si1–C1	109.33(7)
Si21–C22	1.8711(15)	C50–C51	1.3925(19)	C2–Si1–C3	110.89(6)
Si21–C23	1.8762(15)	C50–C53	1.5246(19)	C1–Si1–C3	109.22(7)
Si21–C28	1.8819(13)	C51–C52	1.3898(19)	C2–Si1–C8	109.38(6)
Si22–C26	1.8684(14)	C53–O42	1.4213(17)	C1–Si1–C8	107.98(6)
Si22–C24	1.8690(15)	C53–O41	1.4218(17)	C3–Si1–C8	109.98(6)
Si22–C25	1.8721(15)	C53–C54	1.5138(18)	C5–Si2–C4	109.91(7)
Si22–C27	1.8815(13)	O41–C56	1.4474(17)	C5–Si2–C6	109.70(7)
O22–C33	1.4203(17)	O42–C55	1.4283(15)	C4–Si2–C6	111.64(7)
O22–C35	1.4250(18)	C55–C56	1.531(2)	C5–Si2–C7	109.77(6)
O21–C33	1.4263(17)	C56–C57	1.514(2)	C4–Si2–C7	107.09(6)
O21–C36	1.4423(17)	Si61–C61	1.8651(14)	C6–Si2–C7	108.67(6)

C4–C3–Si1	112.89(9)	C23–C24–Si22	112.03(9)	C49–C48–Si41	117.39(10)
C3–C4–Si2	112.18(9)	C32–C27–C28	118.18(12)	C47–C48–Si41	123.78(10)
C12–C7–C8	118.39(12)	C32–C27–Si22	118.36(10)	C50–C49–C48	122.24(12)
C12–C7–Si2	118.56(10)	C28–C27–Si22	123.46(10)	C49–C50–C51	118.69(12)
C8–C7–Si2	123.04(10)	C29–C28–C27	118.76(12)	C49–C50–C53	121.00(12)
C9–C8–C7	118.54(12)	C29–C28–Si21	117.37(10)	C51–C50–C53	120.24(12)
C9–C8–Si1	117.15(10)	C27–C28–Si21	123.82(9)	C52–C51–C50	119.88(12)
C7–C8–Si1	124.28(10)	C30–C29–C28	122.45(12)	C51–C52–C47	122.13(12)
C10–C9–C8	122.51(12)	C31–C30–C29	118.35(12)	O42–C53–O41	105.19(10)
C11–C10–C9	118.51(12)	C31–C30–C33	121.38(12)	O42–C53–C54	108.57(11)
C11–C10–C13	121.78(12)	C29–C30–C33	120.19(11)	O41–C53–C54	109.00(11)
C9–C10–C13	119.68(12)	C32–C31–C30	120.06(12)	O42–C53–C50	111.09(11)
C12–C11–C10	119.97(12)	C31–C32–C27	122.20(12)	O41–C53–C50	111.28(10)
C11–C12–C7	122.06(12)	O22–C33–O21	106.00(11)	C54–C53–C50	111.48(11)
O2–C13–O1	105.24(11)	O22–C33–C34	108.52(12)	C53–O41–C56	107.86(10)
O2–C13–C14	108.82(11)	O21–C33–C34	109.54(11)	C53–O42–C55	104.52(10)
O1–C13–C14	109.03(11)	O22–C33–C30	111.11(11)	O42–C55–C56	104.22(11)
O2–C13–C10	110.91(10)	O21–C33–C30	110.19(11)	O41–C56–C57	111.24(12)
O1–C13–C10	110.91(10)	C34–C33–C30	111.33(11)	O41–C56–C55	103.59(10)
C14–C13–C10	111.70(12)	O22–C35–C36	103.68(11)	C57–C56–C55	113.91(12)
C13–O1–C16	107.70(10)	O21–C36–C37	110.59(13)	C61–Si61–C62	108.31(8)
C13–O2–C15	104.14(10)	O21–C36–C35	103.04(11)	C61–Si61–C63	109.55(7)
O2–C15–C16	103.95(11)	C37–C36–C35	114.95(12)	C62–Si61–C63	110.43(7)
O1–C16–C17	111.08(12)	C41–Si41–C42	109.14(8)	C61–Si61–C68	108.64(7)
O1–C16–C15	103.66(11)	C41–Si41–C43	109.70(7)	C62–Si61–C68	110.58(6)
C17–C16–C15	114.39(12)	C42–Si41–C43	109.75(8)	C63–Si61–C68	109.31(6)
C21–Si21–C22	109.19(7)	C41–Si41–C48	110.68(6)	C65–Si62–C64	110.39(7)
C21–Si21–C23	110.09(7)	C42–Si41–C48	107.86(7)	C65–Si62–C66	109.85(8)
C22–Si21–C23	110.06(7)	C43–Si41–C48	109.69(6)	C64–Si62–C66	109.24(7)
C21–Si21–C28	109.60(6)	C46–Si42–C44	109.92(7)	C65–Si62–C67	110.74(7)
C22–Si21–C28	107.98(6)	C46–Si42–C45	110.19(7)	C64–Si62–C67	107.93(6)
C23–Si21–C28	109.88(6)	C44–Si42–C45	110.53(7)	C66–Si62–C67	108.64(6)
C26–Si22–C24	109.79(7)	C46–Si42–C47	110.87(6)	C73–O61–C76	107.64(10)
C26–Si22–C25	110.20(7)	C44–Si42–C47	107.92(6)	C75–O62–C73	103.23(10)
C24–Si22–C25	111.53(7)	C45–Si42–C47	107.37(6)	C64–C63–Si61	112.32(10)
C26–Si22–C27	110.18(6)	C44–C43–Si41	113.04(10)	C63–C64–Si62	111.50(10)
C24–Si22–C27	107.34(6)	C43–C44–Si42	111.61(10)	C72–C67–C68	117.87(12)
C25–Si22–C27	107.74(6)	C52–C47–C48	118.31(12)	C72–C67–Si62	118.99(10)
C33–O22–C35	104.70(10)	C52–C47–Si42	118.60(10)	C68–C67–Si62	123.12(10)
C33–O21–C36	108.77(10)	C48–C47–Si42	123.08(10)	C69–C68–C67	118.99(12)
C24–C23–Si21	113.34(10)	C49–C48–C47	118.75(12)	C69–C68–Si61	117.18(10)

C67–C68–Si61	123.75(10)	C71–C72–C67	122.09(12)	C74–C73–C70	112.01(11)
C70–C69–C68	122.35(12)	O61–C73–O62	105.25(10)	O62–C75–C76	103.74(10)
C71–C70–C69	118.64(12)	O61–C73–C74	109.40(11)	O61–C76–C77	110.56(12)
C71–C70–C73	121.73(12)	O62–C73–C74	108.27(11)	O61–C76–C75	103.59(11)
C69–C70–C73	119.61(12)	O61–C73–C70	111.12(11)	C77–C76–C75	114.36(12)
C72–C71–C70	120.07(12)	O62–C73–C70	110.52(10)		

(2*R*,4*S*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan
(**20c**)

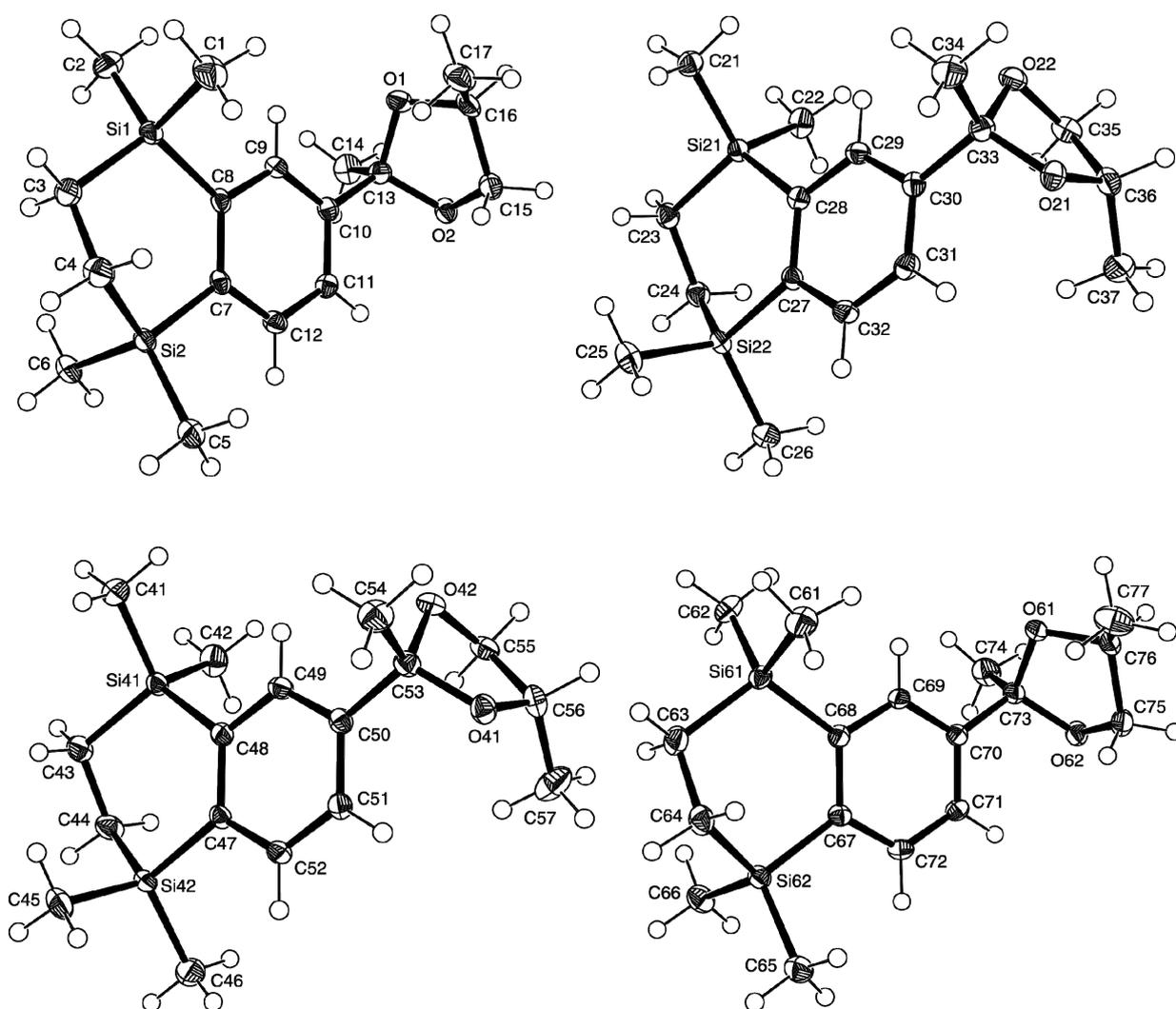


Abb. A9: Struktur der Moleküle I (oben, links), II (oben, rechts), III (unten, links) und IV (unten, rechts) im Kristall von **20c** mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **20c**. 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	7462(1)	7941(1)	2575(1)	19(1)	C33	8036(2)	9127(1)	8207(1)	18(1)
Si2	9170(1)	8343(1)	812(1)	17(1)	C34	10291(2)	9000(1)	8141(1)	29(1)
O1	3414(2)	9150(1)	3807(1)	22(1)	C35	5724(2)	9344(1)	9083(1)	23(1)
O2	3615(2)	9664(1)	2981(1)	20(1)	C36	6325(2)	9691(1)	8575(1)	21(1)
C2	5122(3)	7646(1)	2838(1)	29(1)	C37	4525(3)	9867(1)	8106(1)	30(1)
C1	9160(3)	8009(1)	3474(1)	34(1)	Si41	8143(1)	6684(1)	5247(1)	17(1)
C3	8966(3)	7683(1)	1801(1)	26(1)	Si42	6655(1)	6160(1)	6911(1)	18(1)
C4	10535(3)	7949(1)	1379(1)	26(1)	O42	11581(2)	5551(1)	3551(1)	20(1)
C6	7488(3)	8132(1)	6(1)	25(1)	O41	11969(2)	5007(1)	4291(1)	20(1)
C5	11133(2)	8682(1)	394(1)	23(1)	C42	6198(3)	6691(1)	4413(1)	30(1)
C7	7389(2)	8605(1)	1505(1)	15(1)	C41	10455(3)	6980(1)	4960(1)	27(1)
C8	6650(2)	8437(1)	2206(1)	16(1)	C43	6921(3)	6890(1)	6147(1)	24(1)
C9	5312(2)	8656(1)	2682(1)	17(1)	C44	5334(3)	6607(1)	6517(1)	25(1)
C10	4699(2)	9033(1)	2487(1)	17(1)	C45	8456(3)	6298(1)	7748(1)	29(1)
C11	5414(2)	9195(1)	1789(1)	18(1)	C46	4671(3)	5803(1)	7256(1)	30(1)
C12	6738(2)	8983(1)	1311(1)	18(1)	C47	8260(2)	5946(1)	6100(1)	16(1)
C13	3182(2)	9258(1)	3000(1)	19(1)	C48	8939(2)	6165(1)	5445(1)	17(1)
C14	932(2)	9195(1)	2734(1)	29(1)	C49	10188(2)	5983(1)	4884(1)	17(1)
C15	5312(2)	9715(1)	3533(1)	22(1)	C50	10775(2)	5594(1)	4942(1)	16(1)
C16	4909(2)	9413(1)	4176(1)	23(1)	C51	10101(2)	5379(1)	5585(1)	17(1)
C17	6848(3)	9199(1)	4458(1)	30(1)	C52	8864(2)	5554(1)	6150(1)	17(1)
Si21	3923(1)	7800(1)	7721(1)	16(1)	C53	12189(2)	5418(1)	4322(1)	18(1)
Si22	2138(1)	8193(1)	5927(1)	17(1)	C54	14461(2)	5520(1)	4464(1)	27(1)
O22	7423(2)	9079(1)	9003(1)	21(1)	C55	9820(2)	5312(1)	3351(1)	21(1)
O21	7891(2)	9534(1)	8061(1)	20(1)	C56	10416(2)	4917(1)	3684(1)	23(1)
C22	2374(3)	7866(1)	8637(1)	25(1)	C57	8604(3)	4693(1)	4028(1)	35(1)
C21	6342(2)	7516(1)	7963(1)	21(1)	Si61	1895(1)	6716(1)	91(1)	17(1)
C23	2267(2)	7542(1)	6959(1)	20(1)	Si62	3802(1)	6359(1)	1900(1)	17(1)
C24	735(2)	7818(1)	6512(1)	21(1)	O61	-1965(2)	5433(1)	-1027(1)	26(1)
C26	217(3)	8542(1)	5482(1)	28(1)	O62	-2248(2)	4988(1)	-43(1)	23(1)
C25	3730(3)	7967(1)	5133(1)	27(1)	C62	-535(2)	6995(1)	-170(1)	25(1)
C27	3957(2)	8457(1)	6629(1)	15(1)	C61	3433(3)	6632(1)	-821(1)	28(1)
C28	4675(2)	8296(1)	7352(1)	16(1)	C63	3516(3)	6993(1)	832(1)	24(1)
C29	5981(2)	8523(1)	7844(1)	17(1)	C64	5113(2)	6736(1)	1289(1)	23(1)
C30	6588(2)	8899(1)	7647(1)	16(1)	C66	2187(3)	6584(1)	2688(1)	26(1)
C31	5902(2)	9051(1)	6928(1)	18(1)	C65	5813(2)	6027(1)	2349(1)	25(1)
C32	4611(2)	8833(1)	6432(1)	18(1)	C67	1980(2)	6078(1)	1225(1)	16(1)

C68	1163(2)	6228(1)	504(1)	16(1)	C73	-2389(2)	5393(1)	-207(1)	19(1)
C69	-198(2)	5996(1)	50(1)	17(1)	C74	-4603(2)	5526(1)	-55(1)	30(1)
C70	-796(2)	5623(1)	284(1)	16(1)	C75	-653(3)	4849(1)	-545(1)	25(1)
C71	16(2)	5479(1)	995(1)	17(1)	C76	-990(2)	5081(1)	-1299(1)	22(1)
C72	1382(2)	5703(1)	1450(1)	18(1)	C77	982(3)	5172(1)	-1740(1)	35(1)

Tabelle A22: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **20c**.

Si1–C2	1.8655(18)	O21–C36	1.4445(18)	C56–C57	1.517(2)
Si1–C3	1.8668(16)	C23–C24	1.549(2)	Si61–C62	1.8681(16)
Si1–C1	1.8677(17)	C27–C32	1.402(2)	Si61–C61	1.8707(16)
Si1–C8	1.8867(14)	C27–C28	1.4131(19)	Si61–C63	1.8726(16)
Si2–C5	1.8629(16)	C28–C29	1.406(2)	Si61–C68	1.8838(14)
Si2–C4	1.8677(16)	C29–C30	1.392(2)	Si62–C65	1.8678(16)
Si2–C6	1.8679(16)	C30–C31	1.389(2)	Si62–C64	1.8706(15)
Si2–C7	1.8814(14)	C30–C33	1.5294(19)	Si62–C66	1.8722(16)
O1–C13	1.4247(18)	C31–C32	1.387(2)	Si62–C67	1.8827(14)
O1–C16	1.4475(19)	C33–C34	1.510(2)	O61–C73	1.4289(17)
O2–C13	1.4213(18)	C35–C36	1.527(2)	O61–C76	1.4419(18)
O2–C15	1.4283(18)	C36–C37	1.510(2)	O62–C73	1.4224(18)
C3–C4	1.543(2)	Si41–C42	1.8621(16)	O62–C75	1.4229(19)
C7–C12	1.4019(19)	Si41–C41	1.8669(16)	C63–C64	1.545(2)
C7–C8	1.413(2)	Si41–C43	1.8689(15)	C67–C72	1.399(2)
C8–C9	1.4078(19)	Si41–C48	1.8832(14)	C67–C68	1.418(2)
C9–C10	1.391(2)	Si42–C46	1.8668(17)	C68–C69	1.400(2)
C10–C11	1.394(2)	Si42–C45	1.8688(17)	C69–C70	1.3974(19)
C10–C13	1.5258(19)	Si42–C44	1.8708(16)	C70–C71	1.3942(19)
C11–C12	1.388(2)	Si42–C47	1.8826(14)	C70–C73	1.523(2)
C13–C14	1.512(2)	O42–C55	1.4283(18)	C71–C72	1.386(2)
C15–C16	1.531(2)	O42–C53	1.4322(17)	C73–C74	1.511(2)
C16–C17	1.509(2)	O41–C53	1.4221(17)	C75–C76	1.518(2)
Si21–C21	1.8668(16)	O41–C56	1.4473(18)	C76–C77	1.510(2)
Si21–C22	1.8717(15)	C43–C44	1.547(2)		
Si21–C23	1.8762(15)	C47–C52	1.402(2)	C2–Si1–C3	109.61(8)
Si21–C28	1.8823(14)	C47–C48	1.4179(19)	C2–Si1–C1	109.09(9)
Si22–C26	1.8642(16)	C48–C49	1.4020(19)	C3–Si1–C1	109.66(8)
Si22–C24	1.8664(16)	C49–C50	1.391(2)	C2–Si1–C8	110.79(7)
Si22–C25	1.8725(15)	C50–C51	1.3923(19)	C3–Si1–C8	109.71(7)
Si22–C27	1.8794(14)	C50–C53	1.5266(19)	C1–Si1–C8	107.95(7)
O22–C33	1.4217(18)	C51–C52	1.3917(19)	C5–Si2–C4	109.90(8)
O22–C35	1.4248(18)	C53–C54	1.507(2)	C5–Si2–C6	110.24(7)
O21–C33	1.4248(17)	C55–C56	1.517(2)	C4–Si2–C6	110.49(8)

C5–Si2–C7	110.86(7)	C33–O22–C35	103.98(11)	C43–C44–Si42	111.62(11)
C4–Si2–C7	107.95(7)	C33–O21–C36	107.81(11)	C52–C47–C48	118.12(13)
C6–Si2–C7	107.36(7)	C24–C23–Si21	112.86(10)	C52–C47–Si42	118.97(10)
C13–O1–C16	107.82(11)	C23–C24–Si22	112.24(10)	C48–C47–Si42	122.89(10)
C13–O2–C15	104.56(11)	C32–C27–C28	118.36(13)	C49–C48–C47	118.74(13)
C4–C3–Si1	113.12(11)	C32–C27–Si22	118.56(11)	C49–C48–Si41	117.22(10)
C3–C4–Si2	111.63(11)	C28–C27–Si22	123.07(10)	C47–C48–Si41	123.95(10)
C12–C7–C8	118.36(13)	C29–C28–C27	118.44(13)	C50–C49–C48	122.47(13)
C12–C7–Si2	118.63(11)	C29–C28–Si21	117.24(10)	C49–C50–C51	118.67(13)
C8–C7–Si2	123.01(10)	C27–C28–Si21	124.28(11)	C49–C50–C53	119.66(12)
C9–C8–C7	118.64(13)	C30–C29–C28	122.50(13)	C51–C50–C53	121.64(12)
C9–C8–Si1	117.44(11)	C31–C30–C29	118.51(13)	C52–C51–C50	119.88(13)
C7–C8–Si1	123.84(10)	C31–C30–C33	121.85(12)	C51–C52–C47	122.12(13)
C10–C9–C8	122.32(13)	C29–C30–C33	119.61(13)	O41–C53–O42	105.15(11)
C9–C10–C11	118.60(13)	C32–C31–C30	120.11(13)	O41–C53–C54	109.42(12)
C9–C10–C13	121.10(13)	C31–C32–C27	122.06(13)	O42–C53–C54	108.23(12)
C11–C10–C13	120.21(12)	O22–C33–O21	105.14(11)	O41–C53–C50	111.19(11)
C12–C11–C10	120.01(13)	O22–C33–C34	108.53(12)	O42–C53–C50	110.45(11)
C11–C12–C7	122.06(13)	O21–C33–C34	109.19(12)	C54–C53–C50	112.13(12)
O2–C13–O1	105.20(11)	O22–C33–C30	110.91(11)	O42–C55–C56	103.71(12)
O2–C13–C14	108.63(12)	O21–C33–C30	111.07(11)	O41–C56–C57	110.56(13)
O1–C13–C14	109.14(12)	C34–C33–C30	111.75(12)	O41–C56–C55	103.76(12)
O2–C13–C10	111.10(11)	O22–C35–C36	104.21(12)	C57–C56–C55	114.31(13)
O1–C13–C10	111.06(11)	O21–C36–C37	111.15(12)	C62–Si61–C61	109.32(8)
C14–C13–C10	111.49(12)	O21–C36–C35	103.46(12)	C62–Si61–C63	110.05(7)
O2–C15–C16	104.31(12)	C37–C36–C35	114.45(13)	C61–Si61–C63	110.04(8)
O1–C16–C17	111.18(13)	C42–Si41–C41	108.24(8)	C62–Si61–C68	109.57(7)
O1–C16–C15	103.62(11)	C42–Si41–C43	109.42(8)	C61–Si61–C68	107.87(7)
C17–C16–C15	114.07(13)	C41–Si41–C43	110.44(7)	C63–Si61–C68	109.96(7)
C21–Si21–C22	109.23(7)	C42–Si41–C48	108.76(7)	C65–Si62–C64	109.80(7)
C21–Si21–C23	110.79(7)	C41–Si41–C48	110.66(7)	C65–Si62–C66	110.23(7)
C22–Si21–C23	109.22(7)	C43–Si41–C48	109.29(7)	C64–Si62–C66	111.52(7)
C21–Si21–C28	109.46(7)	C46–Si42–C45	109.82(8)	C65–Si62–C67	110.17(7)
C22–Si21–C28	108.04(7)	C46–Si42–C44	110.44(8)	C64–Si62–C67	107.29(7)
C23–Si21–C28	110.05(7)	C45–Si42–C44	109.24(8)	C66–Si62–C67	107.77(7)
C26–Si22–C24	109.95(8)	C46–Si42–C47	110.69(7)	C73–O61–C76	108.81(11)
C26–Si22–C25	109.76(8)	C45–Si42–C47	108.61(7)	C73–O62–C75	104.84(11)
C24–Si22–C25	111.62(7)	C44–Si42–C47	107.99(7)	C64–C63–Si61	113.32(10)
C26–Si22–C27	109.75(7)	C55–O42–C53	103.24(10)	C63–C64–Si62	112.17(10)
C24–Si22–C27	107.07(6)	C53–O41–C56	107.62(11)	C72–C67–C68	118.25(13)
C25–Si22–C27	108.63(7)	C44–C43–Si41	112.24(11)	C72–C67–Si62	118.43(10)

C68–C67–Si62	123.32(10)	C69–C70–C73	120.23(12)	O61–C73–C70	110.20(11)
C69–C68–C67	118.69(12)	C72–C71–C70	120.11(13)	C74–C73–C70	111.50(12)
C69–C68–Si61	117.40(10)	C71–C72–C67	122.20(13)	O62–C75–C76	103.66(12)
C67–C68–Si61	123.84(11)	O62–C73–O61	105.73(11)	O61–C76–C77	110.64(13)
C70–C69–C68	122.45(13)	O62–C73–C74	108.53(12)	O61–C76–C75	103.08(11)
C71–C70–C69	118.29(13)	O61–C73–C74	109.45(12)	C77–C76–C75	114.91(14)
C71–C70–C73	121.38(12)	O62–C73–C70	111.26(12)		

(2*S*,4*S*)-2,4-Dimethyl-2-(5,5,8,8-tetramethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl)-1,3-dioxolan
(**20d**)

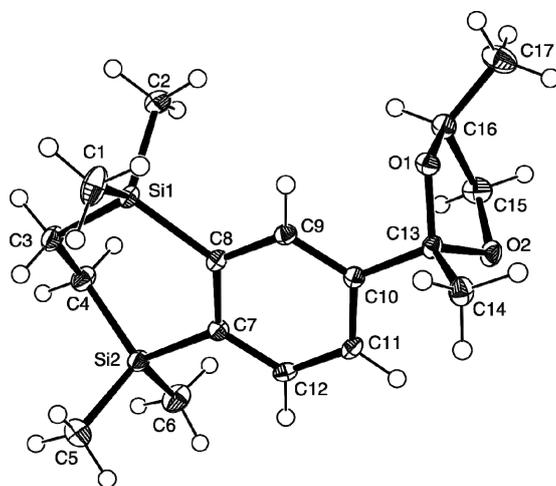


Abb. A10: Struktur von **20d** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

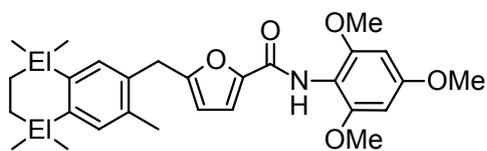
Tabelle A23: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **20d**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C1	7190(2)	5119(1)	2631(1)	28(1)	C12	8039(2)	5522(1)	527(1)	17(1)
C2	10811(2)	6557(1)	2471(1)	23(1)	C13	11151(2)	2691(1)	889(1)	14(1)
C3	7108(2)	7860(1)	2174(1)	20(1)	C14	10020(2)	1485(1)	803(1)	19(1)
C4	7452(2)	8648(1)	1652(1)	21(1)	C15	13891(2)	3595(1)	663(1)	22(1)
C5	4023(2)	7545(2)	1087(1)	31(1)	C16	13942(2)	3266(1)	1272(1)	18(1)
C6	7167(2)	8678(1)	408(1)	28(1)	C17	15569(2)	2464(2)	1441(1)	29(1)
C7	7817(2)	6170(1)	1022(1)	14(1)	O1	12277(1)	2526(1)	1355(1)	15(1)
C8	8654(2)	5638(1)	1491(1)	14(1)	O2	12423(1)	2824(1)	450(1)	18(1)
C9	9726(2)	4518(1)	1434(1)	14(1)	Si1	8429(1)	6308(1)	2198(1)	14(1)
C10	9966(2)	3905(1)	939(1)	13(1)	Si2	6589(1)	7767(1)	1039(1)	17(1)
C11	9077(2)	4405(1)	483(1)	16(1)					

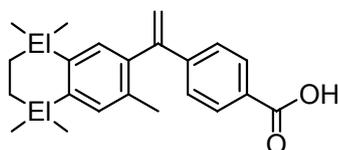
Tabelle A24: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **20d**.

C1–Si1	1.8645(14)	C16–O1	1.4433(14)	O2–C13–C10	110.01(9)
C2–Si1	1.8658(14)	C16–C17	1.5006(19)	C14–C13–C10	113.20(10)
C3–C4	1.5482(17)			O2–C15–C16	104.57(10)
C3–Si1	1.8766(13)	C4–C3–Si1	113.57(9)	O1–C16–C17	108.50(10)
C4–Si2	1.8737(13)	C3–C4–Si2	111.03(9)	O1–C16–C15	103.66(10)
C5–Si2	1.8722(16)	C12–C7–C8	118.17(11)	C17–C16–C15	114.38(11)
C6–Si2	1.8709(14)	C12–C7–Si2	119.79(9)	C13–O1–C16	107.39(9)
C7–C12	1.4060(17)	C8–C7–Si2	121.87(9)	C13–O2–C15	104.69(9)
C7–C8	1.4167(17)	C9–C8–C7	118.54(10)	C1–Si1–C2	109.15(7)
C7–Si2	1.8838(12)	C9–C8–Si1	116.52(9)	C1–Si1–C3	110.15(7)
C8–C9	1.4071(16)	C7–C8–Si1	124.93(9)	C2–Si1–C3	111.16(6)
C8–Si1	1.8857(12)	C10–C9–C8	122.52(11)	C1–Si1–C8	109.04(6)
C9–C10	1.3878(16)	C9–C10–C11	118.69(11)	C2–Si1–C8	107.79(6)
C10–C11	1.3963(17)	C9–C10–C13	121.35(11)	C3–Si1–C8	109.50(6)
C10–C13	1.5308(16)	C11–C10–C13	119.96(10)	C6–Si2–C5	109.58(8)
C11–C12	1.3877(17)	C12–C11–C10	119.84(11)	C6–Si2–C4	110.40(6)
C13–O1	1.4189(14)	C11–C12–C7	122.17(11)	C5–Si2–C4	109.87(7)
C13–O2	1.4259(14)	O1–C13–O2	104.87(9)	C6–Si2–C7	108.88(6)
C13–C14	1.5129(16)	O1–C13–C14	108.74(10)	C5–Si2–C7	111.05(7)
C15–O2	1.4301(16)	O2–C13–C14	108.85(9)	C4–Si2–C7	107.03(6)
C15–C16	1.5406(18)	O1–C13–C10	110.81(9)		

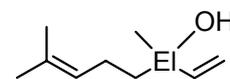
Anhang B: Formelregister



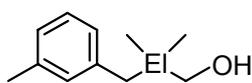
EI = C: **1a**
EI = Si: **1b**



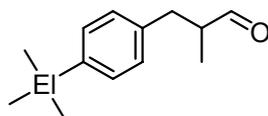
EI = C: **2a**
EI = Si: **2b**



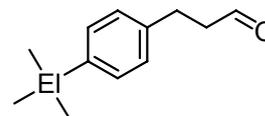
EI = C: **3a**
EI = Si: **3b**



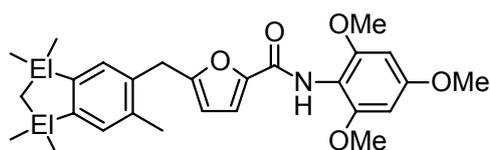
EI = C: **4a**
EI = Si: **4b**



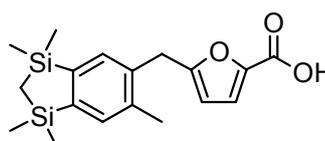
EI = C: **5a**
EI = Si: **5b**



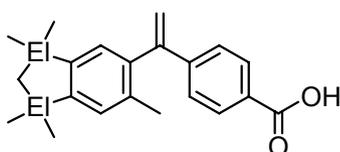
EI = C: **6a**
EI = Si: **6b**



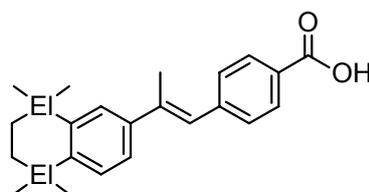
EI = C: **7a**
EI = Si: **7b**



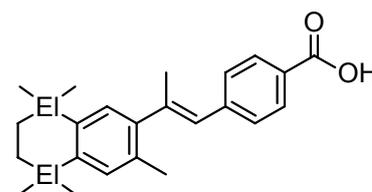
8



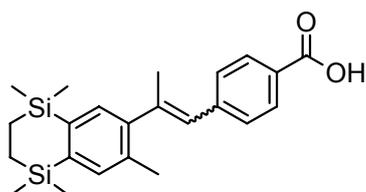
EI = C: **9a**
EI = Si: **9b**



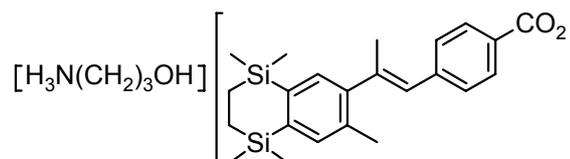
EI = C: **10a**
EI = Si: **10b**



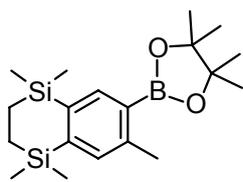
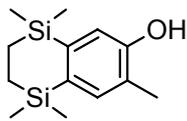
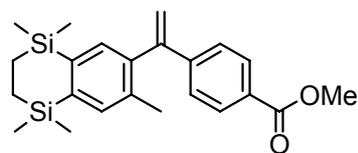
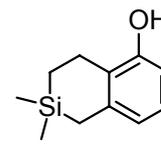
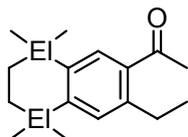
EI = C: **11a**
EI = Si: **11b**



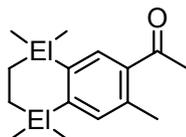
11b/(Z)-11b



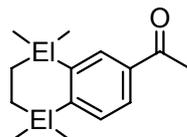
11b • H₂N(CH₂)₃OH

**12****13****14****15**

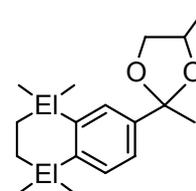
El = C: **16a**
El = Si: **16b**



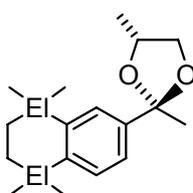
El = C: **17a**
El = Si: **17b**



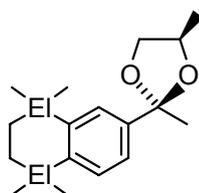
El = C: **18a**
El = Si: **18b**



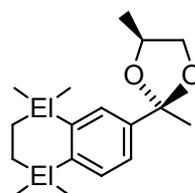
El = C: **19**
El = Si: **20**



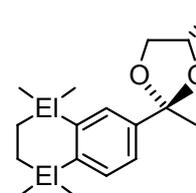
El = C: **19a**
El = Si: **20a**



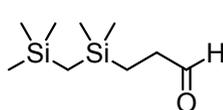
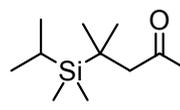
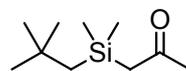
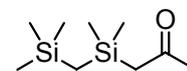
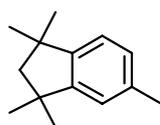
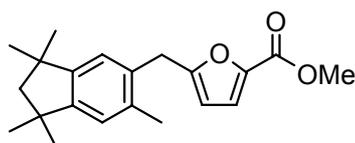
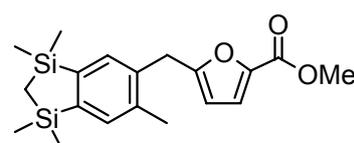
El = C: **19b**
El = Si: **20b**

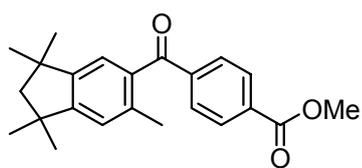


El = C: **19c**
El = Si: **20c**

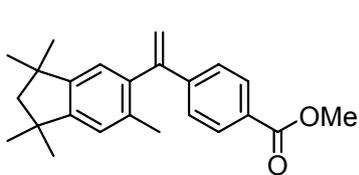


El = C: **19d**
El = Si: **20d**

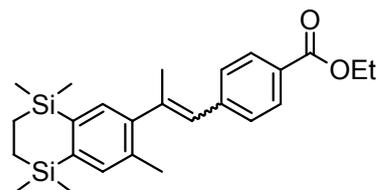
**21****22****23a****23b****23c****23d****24****25****26**



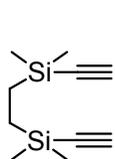
27



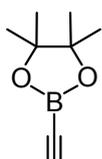
28



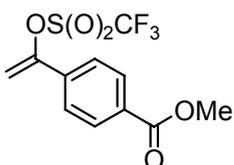
29



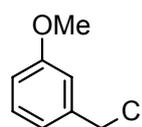
30



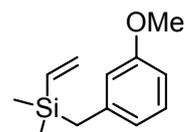
31



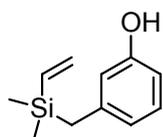
32



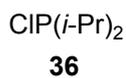
33



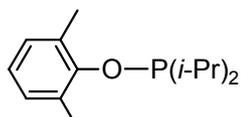
34



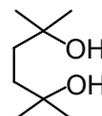
35



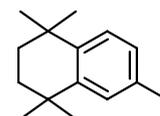
36



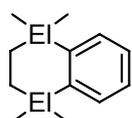
37



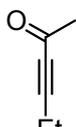
38



39



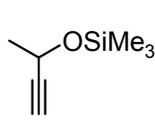
Et = C: 40a
Et = Si: 40b



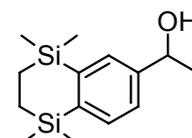
41



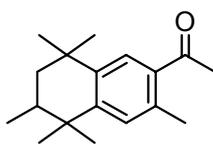
42



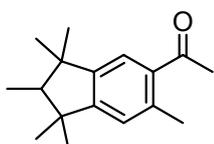
43



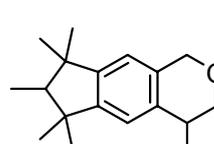
44



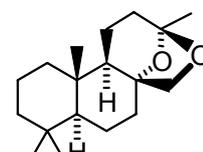
45



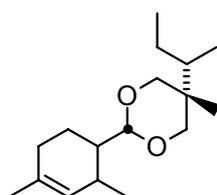
46



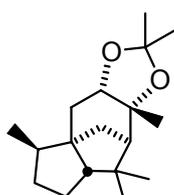
47



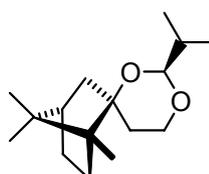
48



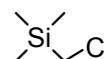
49



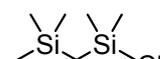
50



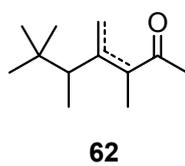
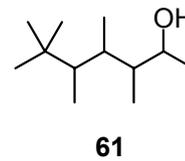
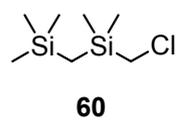
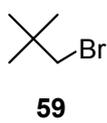
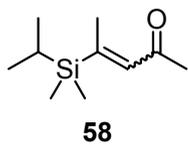
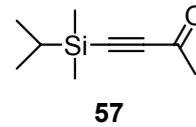
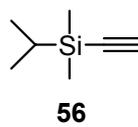
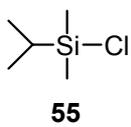
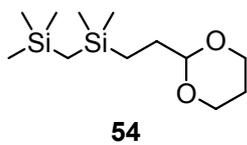
51



52



53



Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Tacke für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis durchzuführen. Herzlich bedanken möchte ich mich auch für den immer freundlichen und entspannten Umgang, der zu einer sehr angenehmen und fruchtbaren Arbeitsatmosphäre führte.

Herrn Dr. P. Kraft (Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, CH) danke ich für die Durchführung der vielfältigen Untersuchungen der Riechstoffe und sein Engagement bei der Fertigstellung diverser Publikationen. Ihm zur Seite standen Frau I. Querbach (Givaudan Schweiz AG, Vernier, CH), Herr H. Koch und Herr A. E. Alchenberger (Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, CH), denen ich ebenfalls danken möchte.

Herrn Dr. H. Gronemeyer, Frau D. Ivanova, Herrn Dr. A. Bindler, Herrn Dr. C. Gaudon und Herrn Dr. P. Germain (IGBMC, Illkirch, F) danke ich für die Durchführung der pharmakologischen Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. D. Moras, Frau Dr. N. Rochel, Frau C. Peluso-Iltis und Herrn Dr. S. Kammerer (IGBMC, Illkirch, F) danke ich für Durchführung der Strukturbestimmung des Disila-TTNPB-hRAR β -LBD-SRC-1-Komplexes.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen gilt ein besonderer Dank Herrn Dr. C. Burschka, der sich auch durch das Messen von noch so kleinen und verwachsenen Kristallen nicht entmutigen ließ. Bei besonders herausfordernden Problemen wurde er von Frau Dr. R. Herbst-Irmer (Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen) unterstützt, der ich ebenfalls an dieser Stelle danken möchte.

Bei Herrn Dr. R. Bertermann und Frau M.-L. Schäfer möchte ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren bedanken, sowie ich Herrn Dr. S. A. Wagner für die GC/MS-Messungen danken möchte. Danken möchte ich auch Herrn M. Penka für seine Beiträge im Bereich des „angewandten hochreinen Siliciums“.

Unseren Sekretärinnen Frau L. Tietze und Frau I. Pross danke ich für die Hilfe bei organisatorischen Problemen aller Art.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Frau L. Michels, Frau R. Schedl und Herrn C.-P. Kneis.

Herrn B. Fertig danke ich dafür, dass er zerstörtes Glasgerät (soweit noch möglich) umgehend wieder in einen ordnungsgemäßen Zustand versetzte.

Für die freundliche Unterstützung sei den Mitarbeitern der Werkstatt, der Chemikalienausgabe und Herrn A. Schertzer herzlich gedankt.

Unserem Laboranten Herrn M. Reck möchte ich für sein stetes Engagement und die hervorragende Zusammenarbeit danken.

Für die engagierte Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung danke ich meinen F-Praktikanten Jennifer Nätscher, Martin Schmid und Konstantin Junold.

Stefan Metz und Fritz Popp danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit und viele fruchtbare Gespräche in fachlichen sowie gesellschaftlichen Bereichen.

Binh Nuygen danke ich dafür, dass er mir in der Faschingsvorlesung 2007 beistand und sich dabei als ein wahrhaftiger Gallier erwies.

Für die gute Arbeitsatmosphäre danke ich meinen Laborkollegen Marcel Reck, Stefan Metz, Ryuta Haga, Jürgen Daiß und Oliver Seiler und natürlich auch allen aktuellen und ehemaligen Kollegen.

Meiner Partnerin Linda Grenzebach danke ich für ihre aufmunternden Worte und ihre Geduld auf mich zu warten, wenn die „Molekülbastelei“ mal wieder etwas länger dauerte (oder ich im Geiste noch damit beschäftigt war).

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und deren Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte. Vielen Dank für euer Vertrauen!

Lebenslauf

Name: Matthias Werner Büttner
Geburtsdatum: 20.10.1978
Geburtsort: Schweinfurt
Eltern: Otmar Büttner und Lydia Büttner, geb. Schwappach
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulischer Wertegang

09/1985 – 07/1989 Grundschule in Schonungen
09/1989 – 06/1998 Walther-Rathenau-Gymnasium in Schweinfurt
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/1998 – 04/1999 Jägerlehrbatallion 353, Hammelburg

Studium

10/1999 – 08/2004 Studium der Chemie an der Universität Würzburg
10/2001 Diplom-Vorprüfung
10/2003 Diplom-Hauptprüfung
11/2003 – 08/2004 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
08/2004 Diplom in Chemie
seit 10/2004 Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. R. Tacke am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Tätigkeiten an der Universität Würzburg

04/2003 – 07/2003 Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie
01/2004 – 08/2004 Anstellung als studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie
seit 10/2004 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie

Auszeichnungen

06/2005 Fakultätspreis der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität
Würzburg

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Zeitschriftenbeiträge

O. Seiler, M. Büttner, M. Penka, R. Tacke

„Zwitterionic $\lambda^5\text{Si}$ -Silicates with an SiS_4C or $\text{SiS}_2\text{O}_2\text{C}$ Skeleton, Compounds Containing a Square-Pyramidal or Trigonal-Bipyramidal Si-Coordination Polyhedron“
Organometallics **2005**, *24*, 6059–6062.

M. W. Büttner, M. Penka, L. Doszczak, P. Kraft, R. Tacke

„Silicon Analogues of the Musky Odorant Versalide“
Organometallics **2007**, *26*, 1295–1298.

M. W. Büttner, S. Metz, P. Kraft, R. Tacke

„Silicon-Based Noncyclic Woody-Ambery Odorants: Synthesis and Olfactory Characterization of 4,4,6,6-Tetramethylheptan-2-one and Its Sila-Analogues“
Organometallics **2007**, *im Druck*.

M. W. Büttner, C. Burschka, K. Junold, P. Kraft, R. Tacke

„Disila-okoumal: A Silicon Analogue of the Ambergris Odorant Okoumal“
ChemBioChem **2007**, *im Druck*.

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

„Silicon Analogues of the Retinoid Agonists TTNPB and 3-Methyl-TTNPB, Disila-TTNPB and Disila-3-methyl-TTNPB: Chemistry and Biology“
ChemBioChem **2007**, *im Druck*.

M. W. Büttner, J. B. Nätscher, C. Burschka, R. Tacke

„Development of a New Building Block for the Synthesis of Silicon-based Drugs and Odorants: Alternative Synthesis of the Retinoid Agonist Disila-bexarotene“
eingereicht

Vortrag (Abstract)

M. Büttner, C. Burschka, J. O. Daiss, C. Gaudon, S. Kammerer, A. Bindler, P. Germain, H. Gronemeyer, R. Tacke

„Disila-Analogues of the Retinoids TTNPB and 3-Methyl-TTNPB“
The XIV International Symposium on Organosilicon Chemistry – 3rd European Organosilicon Days, Würzburg, Germany, 31. Juli – 5. August, **2005**, Book of Abstracts, S. 9.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

**SYNTHESE NEUARTIGER
SILICIUMORGANISCHER PHARMAKA UND RIECHSTOFFE
SOWIE SILICIUMHALTIGER SYNTHESEBAUSTEINE**

selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegeben Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

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

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

Würzburg,

.....

Matthias Werner Büttner