

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

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Jennifer Barbara Nätscher
aus Würzburg

Würzburg 2009

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:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
2.1	Derivate des Retinoid-Agonisten Disila-bexarotene	3
2.2	Derivate des Moschus-Riechstoffs Disila-phantolide	4
2.3	Derivate der Ambra-Riechstoffe Okoumal und Disila-okoumal	5
2.4	Derivate des Moschus-Riechstoffs Galaxolide	6
2.5	Derivat eines acyclischen Moschus-Riechstoffs	7
3	Derivate des Retinoid-Agonisten Disila-bexarotene	8
3.1	Synthesen	8
3.1.1	Darstellung von 4-[1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)vinyl]-benzoesäure (7)	8
3.1.2	Darstellung von 4-[1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)vinyl]-benzoesäure (8)	10
3.1.3	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 (33)	12
3.2	Gezielte Synthese der Nebenprodukte der [2+2+2]-Cycloaddition	14

4	Derivate des Moschus-Riechstoffs Disila-phantolide	15
4.1	Synthesen	15
4.1.1	Darstellung von (1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)- methanal (10).....	15
4.1.2	Darstellung von (1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)- methanal (11).....	17
4.1.3	Darstellung von (6-Ethyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)- methanal (12).....	19
4.1.4	Darstellung von 1-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)- ethanon (13).....	21
4.1.5	Darstellung von 1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)- ethanon (14).....	22
4.1.6	Darstellung von 1-(1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)- ethanon (15).....	24
4.1.7	Darstellung von 1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)- ethanon (16).....	25
4.2	Analyse der Ausbeuten der cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen	28
4.3	Olfaktorische Charakterisierung der Verbindungen 10–16	31
4.4	Ergebnisse der quantenchemischen Studien	34

5	Derivate der Ambra-Riechstoffe Okoumal und Disila-okoumal	37
5.1	Synthesen	37
5.1.1	Darstellung der Isomere von 2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3-dioxolan (17).....	37
5.1.2	Darstellung der Isomere von 2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)-1,3-dioxolan (18).....	38
5.1.3	Darstellung der Isomere von 2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3-dioxolan (19)	40
5.2	Bestimmung der absoluten Konfiguration der Isomere von 17–19 durch NMR-Experimente.....	41
5.3	Olfaktorische Charakterisierung der Isomere von 17–19	45
6	Derivate des Moschus-Riechstoffs Galaxolide	50
6.1	Synthesen	50
6.1.1	Darstellung von Disila-galaxolide (21)	50
6.1.2	Darstellung von <i>rac</i> -6,6,8,8-Pentamethyl-6,8-disila-1,3,4,6,7,8-hexahydro-cyclopenta[<i>g</i>]isochromen (22).....	52
6.2	Olfaktorische Charakterisierung der Verbindungen 21 und 22	53
7	Derivat eines acyclischen Moschus-Riechstoffs	55
7.1	Synthese von (3 <i>E</i> ,5 <i>E</i>)-5,6-Bis-(trimethylsilyl)-3,5-hexadien-2-on (23b).....	55
7.2	Olfaktorische Charakterisierung von Verbindung 23b	56

8	Zusammenfassung	59
9	Summary	65
10	Experimenteller Teil	71
10.1	Arbeits- und Messtechnik.....	71
10.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	71
10.1.2	Messtechnik.....	72
10.2	Synthesen	75
11	Literaturverzeichnis	125
	Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen	130
	Anhang B: Formelregister	159
	Danksagung	163

Abkürzungsverzeichnis

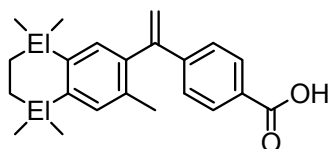
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Ind	1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-Gerüst
Me	Methyl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
<i>rac</i>	racemisch
Phe	1-[(Methoxycarbonyl)phenyl]-Gerüst
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
t_R	Retentionszeit

Abkürzungen mit Bezug zu NMR-spezifischen Daten:

br.	breit(es)
d	Dublett
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

1 Einleitung

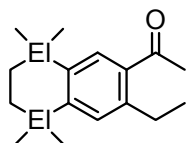
Einen Forschungsschwerpunkt unserer Arbeitsgruppe stellt die Synthese und pharmakologische Charakterisierung siliciumhaltiger Wirkstoffe im Zusammenhang mit Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie dar. Die prinzipielle Vorgehensweise ist hierbei der formale Austausch eines bestimmten Kohlenstoff-Atoms in einem organischen Wirkstoff-Molekül durch ein Silicium-Atom (C/Si-Austausch; Sila-Substitution). Das Konzept der C/Si-Bioisosterie beruht auf den Eigenschaften der beiden Elemente, die sich in einigen Punkten auf Grund der gleichen Gruppenzugehörigkeit (Gruppe 14 im Periodensystem der Elemente) ähneln, in anderen Eigenschaften allerdings fundamentale Unterschiede aufweisen. So können wesentliche Eigenschaften eines Pharamkons wie Pharmakokinetik und Pharmakodynamik — und damit verbunden das Wirkprofil — durch Unterschiede in Elektronegativität und Kovalenzradius der Elemente Kohlenstoff und Silicium beeinflusst und im günstigsten Fall verbessert werden.^[1,2] Allerdings muss bei einer C/Si-Substitution den chemischen Instabilitäten von Si-Element-Doppelbindungen oder Si-H-Bindungen Rechnung getragen werden, weshalb ein Austausch nur an bestimmten Stellen eines Moleküls, zum Beispiel an quartären Kohlenstoff-Zentren, möglich ist. Diese Ideen führten schon in der Vergangenheit zur erfolgreichen Synthese von siliciumhaltigen Pharmaka, wie zum Beispiel Disilabexarotene (**1b**),^[2] welches sich von dem RXR-selektiven Retinoid-Agonisten Bexarotene (Targretin[®], **1a**) ableitet. Dieses wird zur Therapie von Brust- und Lungenkrebs und zur Behandlung von cutanen T-Zell-Lymphomen eingesetzt.^[3] So führte hier eine zweifache Sila-Substitution (**1a** → **1b**) zu ähnlichen pharmakologischen Eigenschaften der C/Si-Analoga.



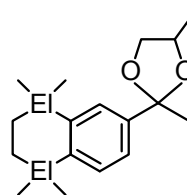
El = C: Bexarotene (**1a**)
 El = Si: Disila-bexarotene (**1b**)

Ein weiteres Forschungsgebiet unserer Arbeitsgruppe stellt die Synthese und olfaktorische Analyse siliciumhaltiger Riechstoffe dar. Die unterschiedlichen Eigenschaften von Kohlenstoff und Silicium können die olfaktorische Eigenschaften beeinflussen, wie beispielsweise den Geruch selbst oder den Schwellenwert. So wurden bereits in der Vergangenheit auf der

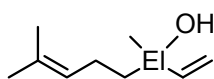
Basis des C/Si-Bioisosterie-Konzepts erfolgreich siliciumhaltige Riechstoffe synthetisiert, die sich von bekannten Kohlenstoff-Systemen ableiten.^[4] Beispiele hierfür stellen die Sila-Analoga **2b**^[4c] und **4**^[4f] dar, welche sich von dem Moschus-Riechstoff Versalide (**2a**) und dem Ambra-Riechstoff Okoumal (**3**) ableiten, und die beiden Sila-Analoga **5b**^[4b] und **6b**,^[4d] die sich von den Riechstoffen Linalool (**5a**) und Bourgeonal (**6a**) ableiten. Durch den C/Si-Austausch konnten die olfaktorischen Eigenschaften der genannten Verbindungen deutlich modifiziert werden.



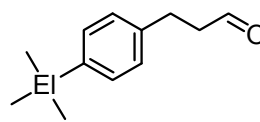
El = C: Versalide (**2a**)
El = Si: Disila-versalide (**2b**)



El = C: Okoumal (**3**)
El = Si: Disila-okoumal (**4**)



El = C: Linalool (**5a**)
El = Si: Sila-linalool (**5b**)



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

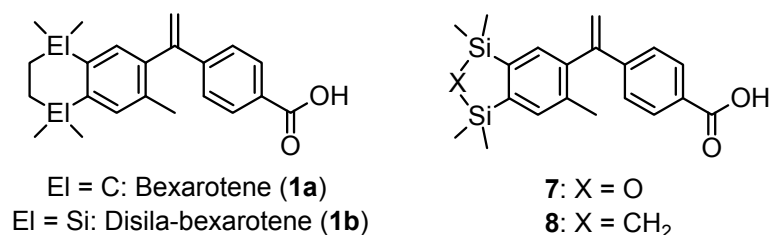
Die oben genannten Beispiele unterstreichen, dass die C/Si-Bioisosterie ein aktuelles Forschungsgebiet darstellt, und das steigende Interesse von Pharma- und Riechstoffindustrie auf ein großes Anwendungspotential hoffen lässt.

2 Zielsetzung

In Weiterführung von systematischen Studien unserer Arbeitsgruppe zu siliciumhaltigen Analoga bekannter Pharmaka und Riechstoffe, basierend auf dem Konzept der C/Si-Bioisosterie, sollten im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit weitere potentielle siliciumhaltige Wirkstoffe synthetisiert und bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht werden. So sollten zum einen Sila- und Disila-Analoga von bekannten Pharmaka und Riechstoffen synthetisiert werden. Andererseits sollten siliciumhaltige Wirkstoffe dargestellt werden, die sich zwar von bekannten kohlenstoffhaltigen Leitstrukturen ableiten, deren Kohlenstoff-Analoga allerdings bisher noch nicht bekannt oder aufgrund von synthetischen Einschränkungen schwer zugänglich sind.

2.1 Derivate des Retinoid-Agonisten Disila-bexarotene

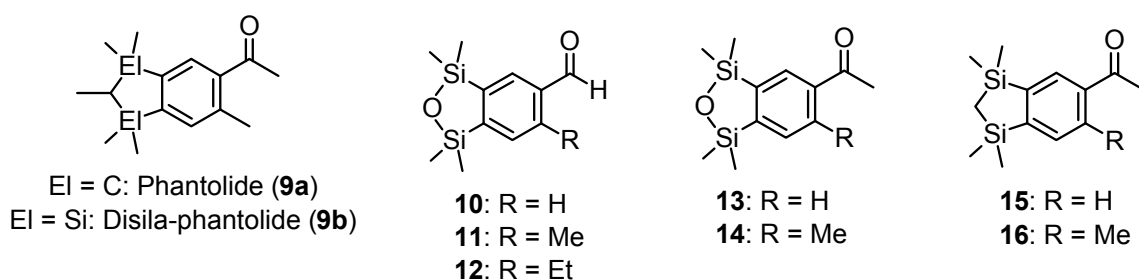
In früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe wurde das Disila-Analogon von Bexarotene (**1a**), Disila-bexarotene (**1b**), synthetisiert und hinsichtlich seiner pharmakologischen Eigenschaften untersucht.^[2j] Ziel dieser Arbeit war es, das bisher unbekanntes Derivat **7** zu synthetisieren und pharmakologisch zu charakterisieren. Vor allem war hierbei der eventuelle Einfluss der Si–O–Si-Einheit (anstelle der Si–CH₂–CH₂–Si-Einheit in Disila-bexarotene (**1b**)) auf die pharmakologischen Eigenschaften von Interesse.



In der geplanten Synthese von **7** sollte ein erst kürzlich entwickeltes katalytisches System^[5] für den Schlüsselschritt der Reaktionssequenz verwendet und dieses außerdem zur Synthese von Disila-bexarotene (**1b**) zwecks Steigerung der Ausbeute eingesetzt werden. Außerdem sollte mit Hilfe dieses Katalysatorsystems die bereits früher in unserem Arbeitskreis auf einem anderen Weg synthetisierte Verbindung **8** auf einem neuen Syntheseweg dargestellt werden.

2.2 Derivate des Moschus-Riechstoffs Disila-phantolide

Phantolide (**9a**) gehört der Klasse der aromatischen polycyclischen Moschus-Riechstoffe an; es ist seit 1951 bekannt und stellt den ersten kommerziellen aromatischen nitrofreien Moschus-Riechstoff dar.^[6] Erst vor kurzem gelang es in unserer Gruppe Disila-phantolide (**9b**) zu synthetisieren und die C/Si-Analoga **9a** und **9b** olfaktorisch zu charakterisieren.^[4h] Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von der Struktur von **9b** durch weitere Derivatisierungen Informationen darüber zu erhalten, welche Molekül-Gruppierungen für den moschusartigen Charakter verantwortlich sind (Struktur-Geruchs-Analysen). Es ist bekannt, dass bereits kleinste strukturelle Änderungen einen großen Effekt auf die olfaktorischen Eigenschaften mit sich bringen können.^[6f]

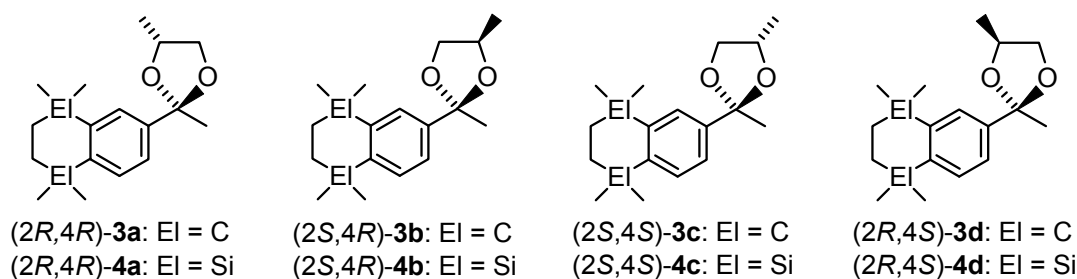


Im Zuge dieser Überlegungen sollten Derivate von **9b** dargestellt werden, in denen die Acyl-Einheit formal durch eine Aldehyd-Gruppe ersetzt und zusätzlich die Substitution der 2-Position (Si–O–Si) und der 6-Position (H/Me/Et) variiert wird (**10–12**). Des Weiteren sollten die Derivate **13** und **14** synthetisiert werden; diese Verbindungen unterscheiden sich von der Leitstruktur **9b** formal durch eine Variation der Substitution der 2-Position (Si–O–Si) und der 6-Position (H/Me). Zusätzlich sollten Derivate dargestellt werden, die sich in 2-Position (Si–CH₂–Si) und in 6-Position (H/Me) von der Leitstruktur Phantolide unterscheiden (**15** und **16**).

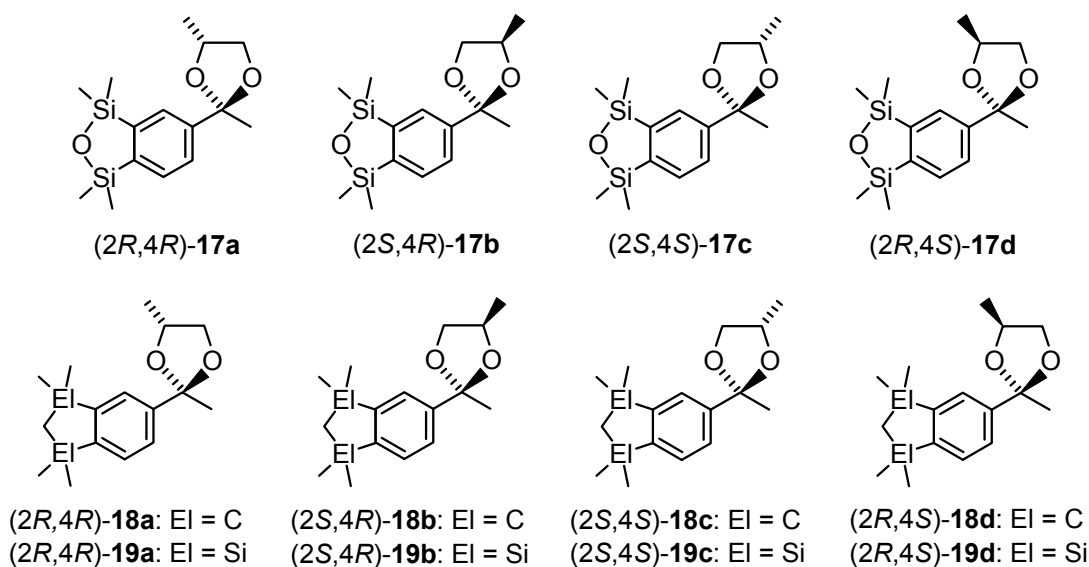
Die Verbindungen **10–16** sollten dann im Vergleich mit **9a** und **9b** olfaktorisch untersucht werden. Den Zielverbindungen **10–16** ist das 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-Gerüst gemein, dessen Aufbau den Schlüsselschritt in den geplanten Synthesen darstellt. Dieser Schritt sollte durch den Einsatz eines neuartigen Katalysatorsystems^[5] realisiert werden.

2.3 Derivate der Ambra-Riechstoffe Okoumal und Disila-okoumal

Okoumal (**3**) ist ein Ambra-Riechstoff und findet eine breite Anwendung in der Parfüm-industrie, vor allem in Kombination mit Holz- und Sandelholznoten, wie beispielsweise in „Escape for men“ (Calvin Klein, 1993) oder in „Hugo“ (Hugo Boss, 1995).^[6e] Im Jahr 2007 gelang es in unserer Arbeitsgruppe, Disila-okoumal (**4**) erstmals darzustellen und eine vergleichende olfaktorische Charakterisierung der C/Si-Analoga **3** und **4** durchzuführen.^[4f] Okoumal (**3**) und Disila-okoumal (**4**) besitzen je zwei Stereozentren und es hat sich gezeigt, dass die olfaktorischen Eigenschaften der vier Stereoisomere von **3** (**3a–3d**) und **4** (**4a–4d**) von der jeweiligen Konfiguration abhängig sind.

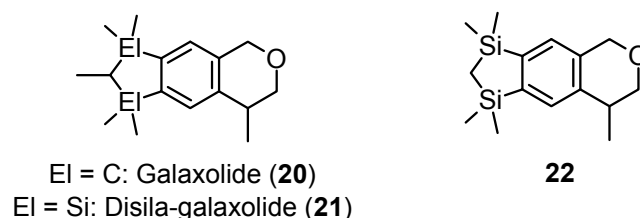


Die Ergebnisse der vergleichenden olfaktorischen Untersuchungen von **3a–3d** und **4a–4d** erwiesen sich als vielversprechend, weshalb es Ziel dieser Arbeit sein sollte, die Disila-okoumal-Derivate **17a–17d** enantiomeren- und diastereomerenrein darzustellen und olfaktorisch zu charakterisieren. Anknüpfend an obige Untersuchungen war es außerdem Ziel dieser Arbeit, die Okoumal-Derivate **18a–18d** und die Disila-okoumal-Derivate **19a–19d** enantiomeren- und diastereomerenrein darzustellen und olfaktorisch vergleichend zu charakterisieren.



2.4 Derivate des Moschus-Riechstoffs Galaxolide

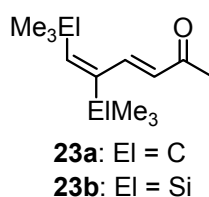
Galaxolide (**20**) zählt zu den wichtigsten synthetischen moschusartigen Riechstoffen, die in der Parfümindustrie derzeit eingesetzt werden. Der Riechstoff wurde 1965 von M. G. J. Beets entdeckt, 1967 von International Flavors and Fragrances patentiert^[6a] und findet seitdem unter anderem in der Waschmittelindustrie, aber auch in Parfümen, wie zum Beispiel in „Trésor“ (Lacôme, 1990) oder in „Parfum Sacré“ (Caron, 1990), eine breite Anwendung.^[6c] Ziel dieser Arbeit sollte es sein, das Disila-galaxolide (**21**) zu synthetisieren und die C/Si-Analoga **21/22** olfaktorisch zu charakterisieren.



Galaxolide (**20**) selbst ist eine Mischung aus vier Stereoisomeren; es enthält zwei Stereozentren, deren jeweilige absolute Konfiguration entscheidend für die olfaktorischen Eigenschaften ist.^[7] Um die stereochemischen Probleme zu vereinfachen, sollte zusätzlich das Disila-galaxolide-Derivat **22** dargestellt werden, welches durch den formalen Austausch der CHMe-Einheit durch eine CH₂-Einheit nur noch ein Stereozentrum enthält und somit bei der Synthese lediglich zwei Enantiomere entstehen. Die olfaktorischen Eigenschaften von **20–22** sollten vergleichend untersucht werden (Struktur-Geruchs-Analysen).

2.5 Derivat eines acyclischen Moschus-Riechstoffs

Alle in Kapitel 2.2 bis 2.4 beschriebenen Riechstoffe gehören der Klasse der polycyclischen Moschus-Riechstoffe an. Heutzutage gilt die schlechte Bioabbaubarkeit^[6c,8] dieser Stoffe als problematisch, was die Riechstoff-Industrie zu einer vermehrten Suche nach Alternativen antreibt.



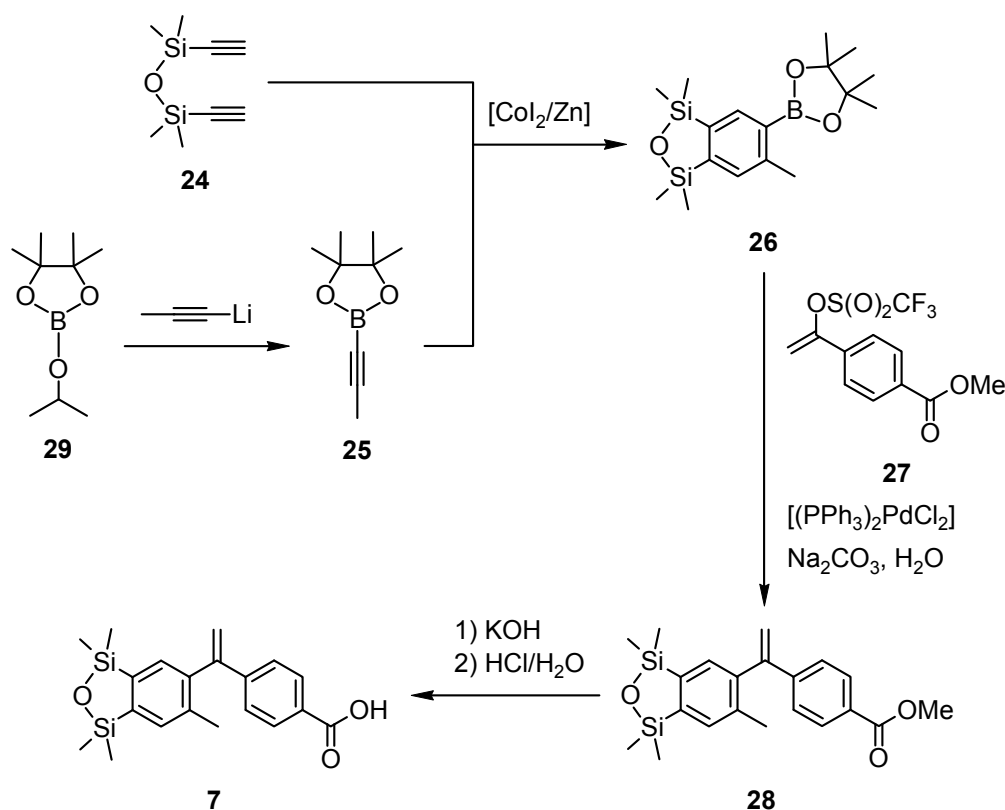
Im Zuge dieser Untersuchungen wurden neuartige Moschus-Riechstoffe, wie beispielsweise **23a**,^[9] gefunden, von denen man sich aufgrund des nicht-aromatischen Charakters eine bessere Bioabbaubarkeit erhofft. Ziel dieser Arbeit sollte es sein, das entsprechende Disila-Analogon **23b** zu synthetisieren und die C/Si-Analoga **23a** und **23b** vergleichend olfaktorisch zu charakterisieren.

3 Derivate des Retinoid-Agonisten Disila-bexarotene

3.1 Synthesen

3.1.1 Darstellung von 4-[1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)viny]-benzoesäure (7)

Zielverbindung **7** wurde ausgehend von 1,3-Diethinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**24**) in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 3-1 dargestellt.



Schema 3-1

Zunächst wurde **24** in einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-prop-1-ynyl-1,3,2-dioxaborolan (**25**) umgesetzt, wodurch das Zwischenprodukt 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1,1,3,3,6-pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**26**) in 31%iger Ausbeute erhalten wurde. Umsetzung von **26** in einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion mit Methyl-4-[1-(trifluormethylsulfonyloxy)viny]benzoat (**27**) ergab

Methyl-4-[1-(1,1,3,3,6-pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)vinyl]benzoat (**28**) in 75%iger Ausbeute. Zielverbindung **7** wurde durch eine basenkatalysierte Hydrolyse von **28** in Anlehnung an Lit. [2j] in 93%iger Ausbeute erhalten.* Die als Edukt für die [2+2+2]-Cycloaddition benötigte borhaltige Verbindung **26** wurde in Anlehnung an Lit. [11] ausgehend von **29** gemäß Schema 3-1 in 89%iger Ausbeute dargestellt.

Die Verbindungen **7**, **25**, **26** und **28** wurden als farblose Feststoffe (**7**, **26** und **28**) bzw. als farblose Flüssigkeit (**25**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (**7**, **28**: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; **25**: ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR; **26**: ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **26** und **28** mittels Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **26** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Der Kristall enthält zwei Moleküle (Molekül I und II) in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur von **26** im Kristall ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **28** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn*. Die Molekülstruktur von **28** im Kristall ist in Abbildung 3-2 gezeigt.

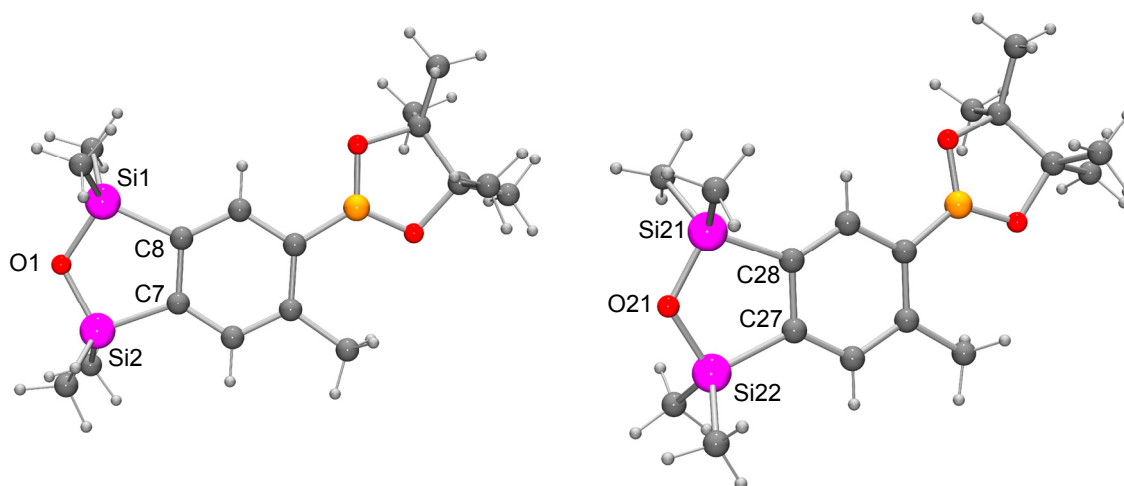


Abb. 3-1: Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (Molekül I (links) und Molekül II (rechts)) im Kristall von **26** mit Angabe der Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: *Molekül I*: Si1–O1 1.6545(11), Si2–O1 1.6504(12), Si1–C8 1.8752(14), Si2–C7 1.8767(14), C7–C8 1.4129(19); Si1–O1–Si2 117.60(6), Si1–C8–C7 111.81(10), Si2–C7–C8

* Dieser Syntheseschritt wurde von W. P. Lippert durchgeführt.^[10]

112.30(10), O1–Si1–C8 99.02(6), O1–Si2–C7 98.89(6); Si1–O1–Si2–C7 –2.20(8), Si2–C7–C8–Si1 5.56(13), O1–Si2–C7–C8 –2.47(11), C7–C8–Si1–O1 –6.37(11), C8–Si1–O1–Si2 4.82(9). *Molekül II*: Si21–O21 1.6514(12), Si22–O21 1.6528(12), Si21–C28 1.8754(14), Si22–C27 1.8772(14), C27–C28 1.4123(19); Si21–O21–Si22 117.78(6), Si21–C28–C27 112.37(10), Si22–C27–C28 111.95(10), O21–Si21–C28 98.84(6), O21–Si22–C27 98.92(6); Si21–O21–Si22–C27 3.23(8), Si22–C27–C28–Si21 3.06(12), O21–Si22–C27–C28 –3.83(11), C27–C28–Si21–O21 –1.03(11), C28–Si21–O21–Si22 –1.80(9).

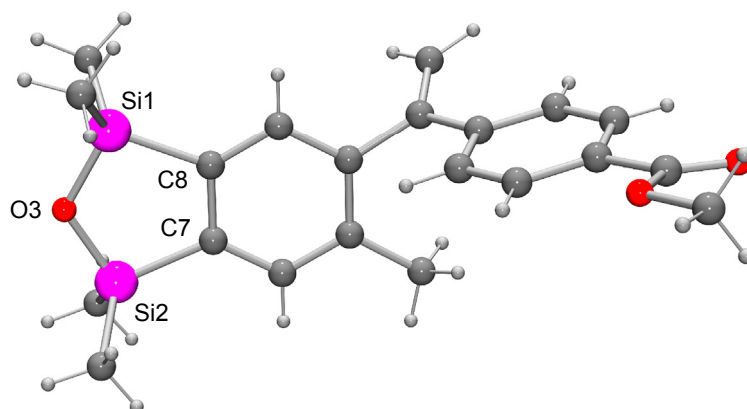
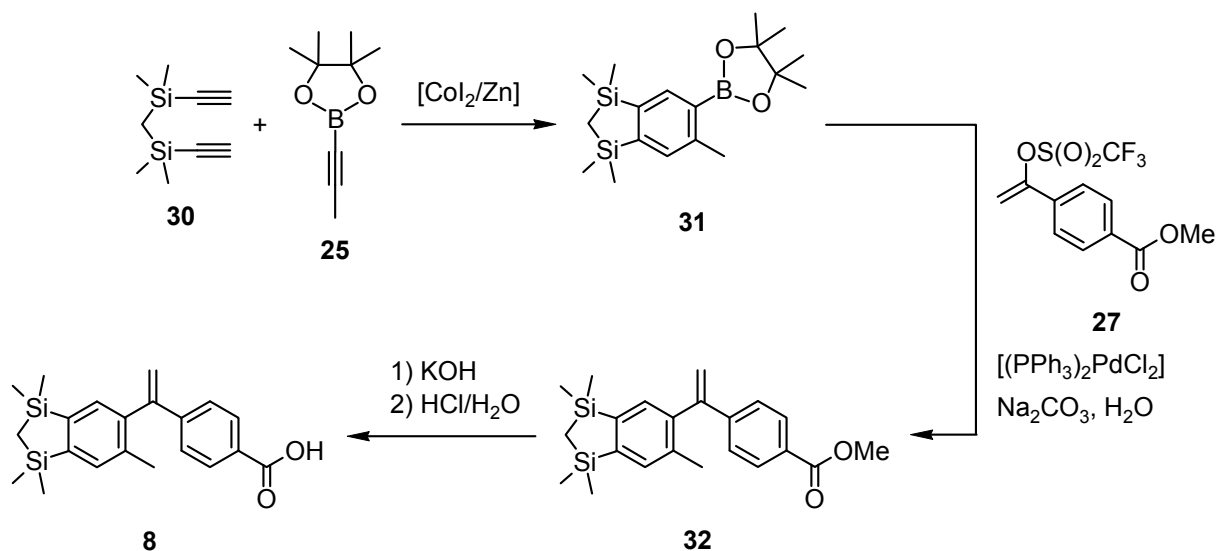


Abb. 3-2: Struktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: Si1–O3 1.6467(16), Si2–O3 1.6563(18), Si1–C8 1.8879(17), Si2–C7 1.8871(19), C7–C8 1.413(3); Si1–O3–Si2 117.61(9), Si1–C8–C7 111.76(12), Si2–C7–C8 112.16(13), O3–Si1–C8 99.29(8), O3–Si2–C7 98.96(8); Si1–O3–Si2–C7 3.54(13), Si2–C7–C8–Si1 –2.52(16), O3–Si2–C7–C8 –0.28(14), C7–C8–Si1–O3 4.33(14), C8–Si1–O3–Si21 –4.73(12).

3.1.2 Darstellung von 4-[1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)vinyl]-benzoesäure (**8**)

Zielverbindung **8** wurde ausgehend von 1,1-Bis(ethynyldimethylsilyl)methan (**30**) in einer dreistufigen Synthese gemäß Schema 3-2 dargestellt. Zunächst wurde das Dialkin **30** in einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition mit dem borhaltigen Monoalkin **25** umgesetzt, wodurch das Zwischenprodukt 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1,1,3,3,6-pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**31**) in 46%iger Ausbeute erhalten wurde. Umsetzung von **31** in einer palladiumkatalysierten Kupplungsreaktion mit **27** ergab Methyl-4-[1-(1,1,3,3,6-penta-

methyl-1,3-disilaindan-5-yl)vinyl]benzoat (**32**) in 75%iger Ausbeute. Zielverbindung **8** wurde durch eine basenkatalysierte Hydrolyse von **32** gemäß Lit. [12] in 90%iger Ausbeute erhalten.*



Schema 3-2

Durch diese Reaktionssequenz konnte im Vergleich zu der in Lit. [12] beschriebenen Synthese von **8** ein zusätzlicher Reaktionsschritt eingespart werden und außerdem die Ausbeute des Schlüsselschritts — Aufbau des 1,1,3,3,5-Pentamethyl-1,3-disilaindan-Grundgerüsts durch [2+2+2]-Cycloaddition — durch den Einsatz eines neuen Katalysatorsystems bestehend aus Cobalt(II)iodid und Zinkpulver von 18% auf 46% erhöht werden. So konnte die Reaktionsführung und die Reinigung des Cycloadditions-Produkts vereinfacht und zeitlich verkürzt werden. Außerdem ist mit **31** nun eine Verbindung zugänglich, die durch eine mögliche Derivatisierung als Synthesebaustein in der Wirk- und Riechstoff-Synthesechemie dienen kann. Die vergleichsweise niedrige Ausbeute der [2+2+2]-Cycloaddition liegt unter anderem an der Bildung von Oligomeren des Dialkylsilylacetylen (**30**) (vgl. Kapitel 3.2).

Die Verbindungen **8**, **31** und **32** wurden als farblose Feststoffe isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (**8**, **32**: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; **31**: ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

* Dieser Syntheseschritt wurde von W. P. Lippert durchgeführt.

Zusätzlich wurde die Identität von **31** durch eine Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc*. Die Molekülstruktur von **31** im Kristall ist in Abbildung 3-3 dargestellt.

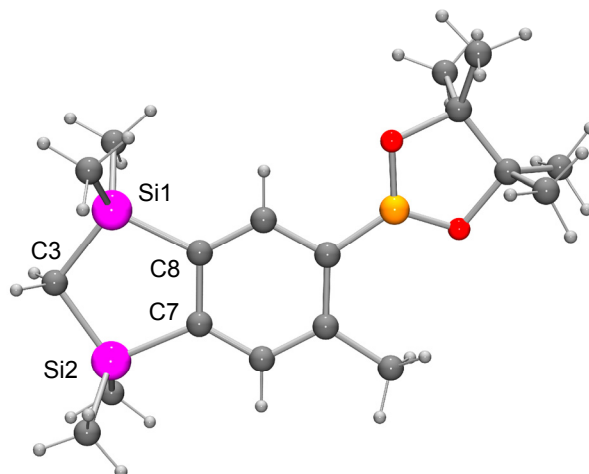
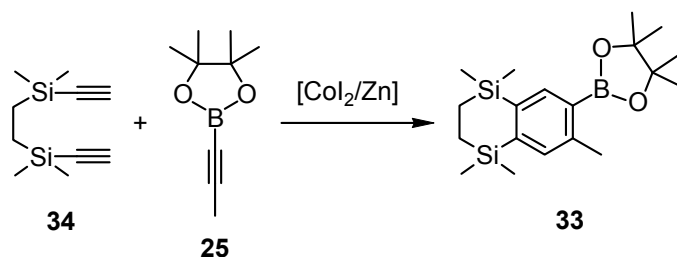


Abb. 3-3: Struktur von **31** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: Si1–C3 1.868(2), Si2–C3 1.881(2), Si1–C8 1.8810(18), Si2–C7 1.8945(17), C7–C8 1.407(3); Si1–C3–Si2 106.83(11), Si1–C8–C7 115.63(13), Si2–C7–C8 114.61(13), C3–Si1–C8 101.57(9), C3–Si2–C7 101.29(9); Si1–C3–Si2–C7 –2.17(15), Si2–C7–C8–Si1 1.06(18), C3–Si2–C7–C8 0.76(17), C7–C8–Si1–C3 –2.40(18), C8–Si1–C3–Si2 2.63(16).

3.1.3 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 (**33**)

Bei der Synthese von Disila-bexarotene (**1b**) war der Aufbau des 3,5,5,8,8-Pentamethyl-5,8-disila-5,6,7,8-tetrahydro-2-naphthyl-Grundgerüsts durch eine [2+2+2]-Cycloaddition bisher ebenfalls der limitierende Schritt; bei der Verwendung von Cyclopentadienylcobaltdicarbonyl als Katalysator betrug die Ausbeute lediglich 22%^{[2]j} und zudem stellte sich die Reaktionsführung als sehr aufwändig und zeitintensiv dar. Aus diesem Grund wurde die [2+2+2]-Cycloaddition durch Einsatz eines neuen Katalysatorsystems — bestehend aus Cobalt(II)iodid und Zinkpulver in Acetonitril — optimiert, indem Verbindung **33** ausgehend von 1,1-Bis(ethinyl-dimethylsilyl)methan **34** und **25** in einer [2+2+2]-Cycloaddition gemäß Schema 3-3 dargestellt wurde. Die Ausbeute betrug 48%.



Schema 3-3

Anschließend war es in weiterführenden Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe möglich, Verbindung **33** als Edukt zur Synthese von Disila-bexarotene (**1b**) zu verwenden. Damit wird deutlich, dass borhaltige Verbindungen dieser Art nun auf einem einfachen Weg zugänglich sind und als Synthesebausteine für eine Vielzahl von Synthesen zur Verfügung stehen (vgl. auch Kap. 6.1).^[13]

Verbindung **33** wurde als farbloser Feststoff isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C-, ¹¹B-, ²⁹Si-NMR) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **33** durch eine Kristallstrukturanalyse nachgewiesen. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **33** im Kristall ist in Abbildung 3-4 gezeigt.

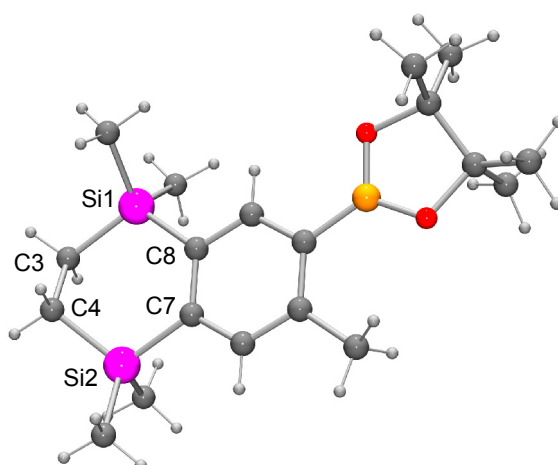
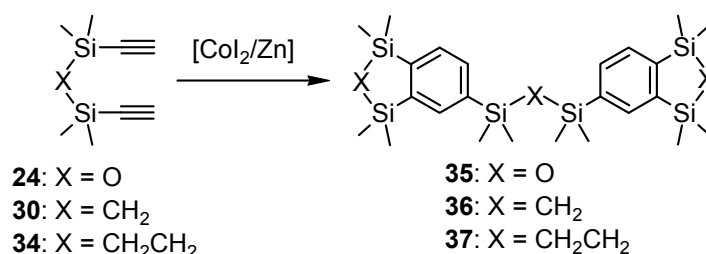


Abb. 3-4: Struktur von **33** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C3 1.8834(17), Si1–C8 1.8873(14), Si2–C4 1.8740(18), Si2–C7 1.8854(14), C3–C4 1.548(2), C7–C8 1.4180(18); Si1–C3–C4 114.21(12), Si1–C8–C7 124.20(10), Si2–C4–C3 110.90(12), Si2–C7–C8 121.74(10), C3–Si1–C8 110.69(7), C4–Si2–C7 106.24(7).

3.2 Gezielte Synthese der Nebenprodukte der [2+2+2]-Cycloaddition

Im Verlauf der Synthesen von **26**, **31** und **33** wurden durch Reaktionskontrollen mittels GC und GC/MS immer ähnliche Nebenprodukte beobachtet. Diese Nebenprodukte entstanden durch eine [2+2+2]-Cycloaddition dreier Moleküle der entsprechenden verwendeten Dialkine (**24**, **30** und **34**). Zur Charakterisierung dieser Nebenprodukte wurden diese ausgehend von **24**, **30** bzw. **34** direkt durch Umsetzung mit Cobalt(II)iodid und Zinkpulver in Acetonitril gemäß Schema 3-4 dargestellt, wodurch **35–37** in 39–47%iger Ausbeute erhalten wurden. Die Verbindungen **35–37** wurden als farblose Feststoffe isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert.



Schema 3-4

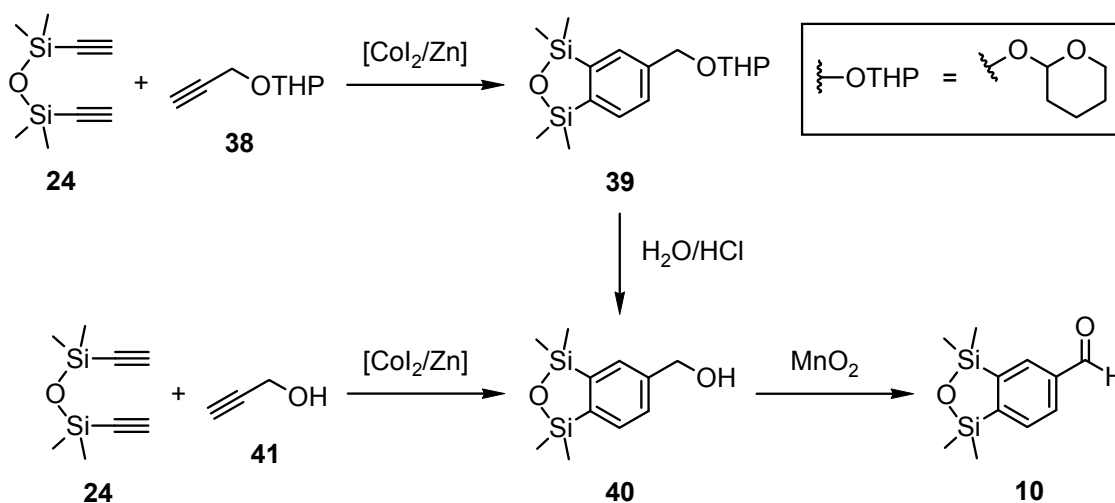
Die auf diesem direkten Weg dargestellten Produkte stimmen mit den Nebenprodukten überein, die bei einer Synthese von **26**, **31** und **33** beobachtet wurden (GC/MS-Nachweis). Die Bildung dieser Nebenprodukte bei den [2+2+2]-Cycloadditionen konnte teilweise durch veränderte Reaktionsführung verringert werden.

4 Derivate des Moschus-Riechstoffs Disila-phantolide

4.1 Synthesen

4.1.1 Darstellung von (1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanal (**10**)

Die Darstellung von **10** wurde ausgehend von **24** auf einer vier- (A) bzw. zweistufigen (B) Syntheseroute gemäß Schema 4-1 realisiert. Synthesesequenz A startete mit einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von **24** mit dem THP-geschützten Alkohol *rac*-2-(2-Propin-1-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**38**), wodurch die Zwischenstufe *rac*-1,1,3,3-Tetramethyl-5-(tetrahydropyran-2-yloxymethyl)-2-oxa-1,3-disilaindan (**39**) in 64%iger Ausbeute erhalten wurde. Durch Hydrolyse von **39** mit Salzsäure wurde (1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanol (**40**) in 85%iger Ausbeute erhalten. Im letzten Reaktionsschritt wurde die Alkoholfunktion von **40** durch Umsetzung mit Mangandioxid oxidiert, wodurch die Zielverbindung **10** in einer Ausbeute von 83% erhalten wurde. Das literaturbekannte Monoalkin **38** wurde ausgehend von 2-Propin-1-ol (**41**) durch Umsetzung mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran unter Säurekatalyse in Anlehnung an Lit. [14] in 95%iger Ausbeute dargestellt. Syntheseroute B hingegen begann mit der Umsetzung von **24** mit dem ungeschützten Alkohol **41** in einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition, wodurch **40** in 36%iger Ausbeute erhalten wurde. Der letzte Schritt wurde analog zur Syntheseroute A durchgeführt.



Schema 4-1

Damit ergab sich für Syntheseweg A eine Gesamtausbeute von 43%; im Vergleich dazu lag die Gesamtausbeute für Syntheseweg B bei nur 30%. Trotz der höheren Gesamtausbeute von Syntheseweg A spricht dies nur bedingt für diese Synthesemethode, da eine Erhöhung der Gesamtausbeute von 13% zwei zusätzliche Syntheseschritte nur unter bestimmten Umständen rechtfertigt.

Die Verbindungen **10**, **39** und **40** wurden als farblose Feststoffe (**10** und **40**) bzw. als farbloses Öl (**39**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert. Außerdem wurde die Identität von **10** durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einer fehlgeordneten Struktur, wobei sich die Fehlordnung ausschließlich auf die Stellung der Aldehydfunktion beschränkt. Die dominante Struktur liegt zu 70% und die andere zu 30% vor. In Abbildung 4-1 ist lediglich die dominante Struktur von **10** im Kristall dargestellt.

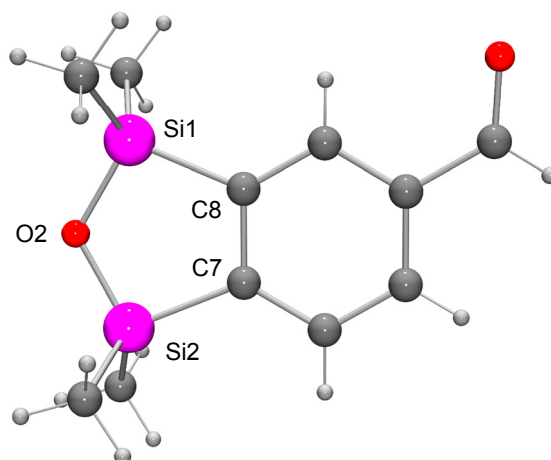
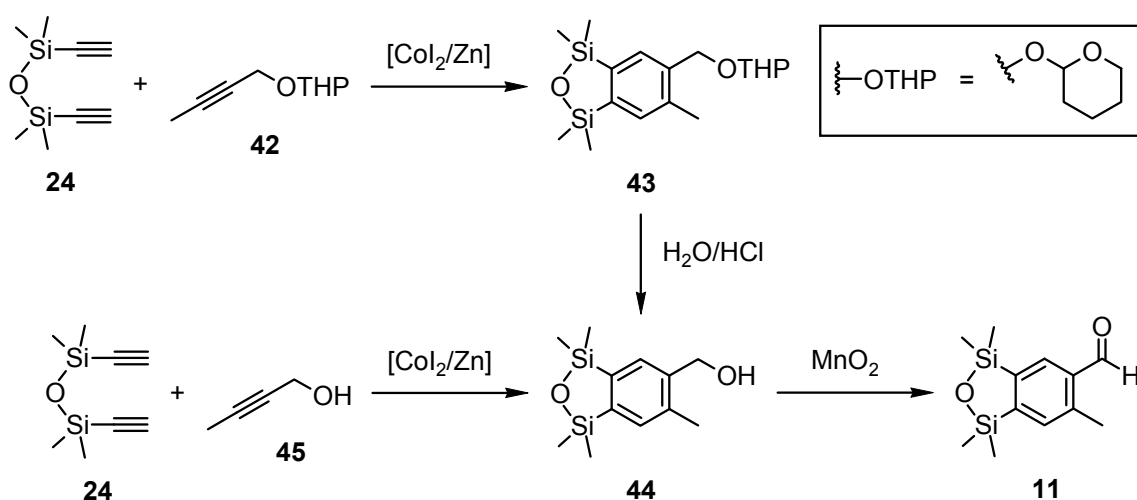


Abb. 4-1: Struktur von **10** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungswinkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$]: Si1–O2 1.6553(10), Si2–O2 1.6543(10), Si1–C8 1.8814(13), Si2–C7 1.8887(12), C7–C8 1.4205(16); Si1–O2–Si2 118.31(6), Si1–C8–C7 112.43(8), Si2–C7–C8 111.81(8), O2–Si1–C8 98.55(5), O2–Si2–C7 98.53(5); Si1–O2–Si2–C7 $-6.24(9)$, Si2–C7–C8–Si1 $-3.14(11)$, O2–Si2–C7–C8 5.52(10), C7–C8–Si1–O2 $-0.55(10)$, C8–Si1–O2–Si2 4.77(9).

4.1.2 Darstellung von (1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanal (**11**)

Die Synthese von **11** wurde ausgehend von **24** auf einer vier- (A) bzw. zweistufigen (B) Syntheseroute gemäß Schema 4-2 realisiert. Synthesesequenz A startete mit einer cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von **24** mit dem THP-geschützten Alkohol *rac*-2-(2-Butin-1-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**42**), wodurch die Zwischenstufe *rac*-1,1,3,3,6-Pentamethyl-5-(tetrahydropyran-2-yloxymethyl)-2-oxa-1,3-disilaindan (**43**) in 70%iger Ausbeute erhalten wurde. Durch Hydrolyse von **43** mit Salzsäure wurde (1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanol (**44**) in 78%iger Ausbeute dargestellt. Im letzten Schritt wurde die Zielverbindung **11** durch Oxidation der Alkoholfunktion von **44** mit Mangandioxid in einer Ausbeute von 70% erhalten. Das literaturbekannte Monoalkin **42** wurde ausgehend von 2-Butin-1-ol (**45**) durch Umsetzung mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran unter Säurekatalyse in Anlehnung an Lit. [15] in 87%iger Ausbeute dargestellt. Syntheseroute B hingegen begann mit der Umsetzung von **24** mit dem ungeschützten Alkohol **45** in einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition, wodurch **44** in 43%iger Ausbeute erhalten wurde. Der letzte Schritt wurde analog zur Syntheseroute A durchgeführt.



Schema 4-2

Somit ergab sich für Syntheseweg A eine Gesamtausbeute von 33%; im Vergleich dazu lag die Gesamtausbeute für Syntheseweg B bei nur 30%. Trotz der niedrigeren Gesamtausbeute von Syntheseweg B spricht dies nicht für Syntheseweg A, da eine Erhöhung der Gesamtausbeute um 3% zwei zusätzliche Synthesestufen nicht rechtfertigt.

Die Verbindungen **11**, **43** und **44** wurden als farblose Feststoffe (**11** und **44**) bzw. als farbloses Öl (**43**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **11** durch eine Kristallstrukturanalyse sichergestellt (Abb. 4-2).

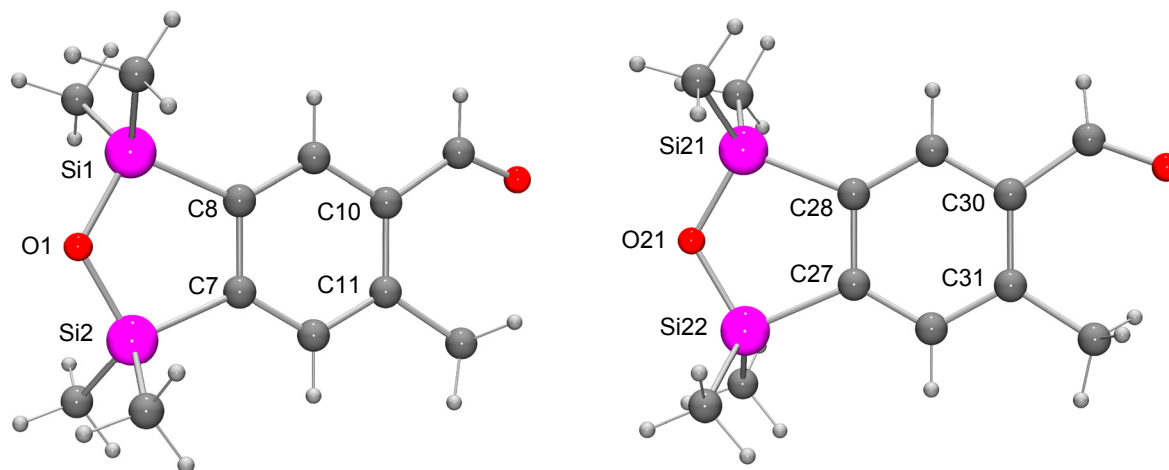


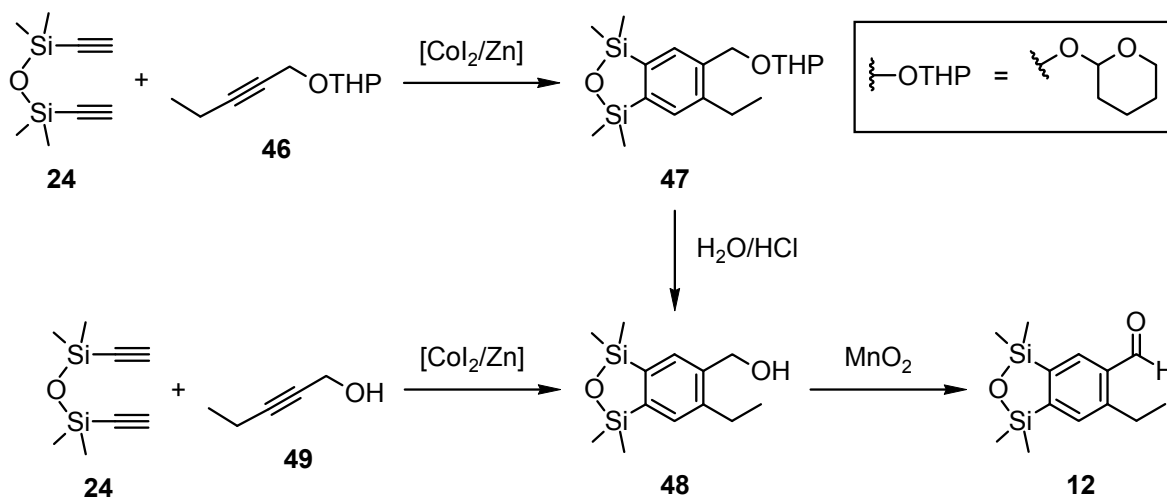
Abb. 4-2: Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (Molekül I (links) und Molekül II (rechts)) im Kristall von **11** mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: *Molekül I*: Si1–O1 1.6602(14), Si2–O1 1.6491(15), Si1–C8 1.8854(19), Si2–C7 1.8906(18), C7–C8 1.415(2); Si1–O1–Si2 118.43(8), Si1–C8–C7 111.99(12), Si2–C7–C8 112.43(13), O1–Si1–C8 98.62(7), O1–Si2–C7 98.45(7); Si1–O1–Si2–C7 1.80(11), Si2–C7–C8–Si1 –1.93(15), O1–Si2–C7–C8 0.28(14), C7–C8–Si1–O1 2.77(14), C8–Si1–O1–Si2 –2.70(11). *Molekül II*: Si21–O21 1.6549(15), Si22–O21 1.6525(16), Si21–C28 1.8840(19), Si22–C27 1.8828(18), C27–C28 1.416(2); Si21–O21–Si22 118.74(9), Si21–C28–C27 111.75(12), Si22–C27–C28 112.86(13), O21–Si21–C28 98.53(8), O21–Si22–C27 98.07(8); Si21–O21–Si22–C27 2.14(14), Si22–C27–C28–Si1 0.32(17), O21–Si22–C27–C28 –1.39(15), C27–C28–Si21–O21 0.89(15), C28–Si21–O21–Si22 –2.00(14).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **11** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einer fehlgeordneten Struktur, wobei sich die Fehlordnung ausschließlich auf die Substitution von C10 (C30) bzw. C11 (C31) (Aldehydfunktion bzw. Methylgruppe) des 1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-Gerüsts beschränkt. Die Kristallstruktur besitzt in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle (Molekül I und II). Die dominante Struktur liegt zu 65% (Molekül I) bzw. 70% (Molekül II) vor, wobei hier C10 (Molekül I) und C30 (Molekül II) mit der

Aldehydgruppe und C11 (Molekül I) und C31 (Molekül II) mit der Methylgruppe substituiert sind. Die jeweiligen nicht dominanten Strukturen liegen nur zu 35% (Molekül I) bzw. 30% (Molekül II) vor. In Abbildung 4-2 sind jeweils die dominanten Strukturen von **11** dargestellt.

4.1.3 Darstellung von (6-Ethyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanal (**12**)

Die Darstellung von **12** wurde ausgehend von **24** auf einer vier- (A) bzw. zweistufigen (B) Syntheseroute gemäß Schema 4-3 realisiert. Synthesesequenz A startete mit einer cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von **24** mit dem THP-geschützten Alkohol *rac*-2-(2-Pentin-1-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**46**), wodurch die Zwischenstufe *rac*-6-Ethyl-1,1,3,3-tetramethyl-5-(tetrahydropyran-2-yloxymethyl)-2-oxa-1,3-disilaindan (**47**) in 65%iger Ausbeute erhalten wurde. Durch Hydrolyse von **47** mit Salzsäure wurde (6-Ethyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanol (**48**) in 59%iger Ausbeute erhalten. Durch Oxidation der Alkoholfunktion von **48** mit Mangandioxid wurde im letzten Schritt die Zielverbindung **12** in einer Ausbeute von 86% erhalten. Das literaturbekannte Monoalkin **46** wurde ausgehend von 2-Pentin-1-ol (**49**) durch Umsetzung mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran unter Säurekatalyse in Anlehnung an Lit. [16] in 82%iger Ausbeute dargestellt. Syntheseroute B hingegen begann mit der Umsetzung von **24** mit dem ungeschützten Alkohol **49** in einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition, wodurch **48** in 43%iger Ausbeute erhalten wurde. Der letzte Schritt wurde analog zur Syntheseroute A durchgeführt.



Schema 4-3

Damit ergab sich für Syntheseweg B eine Gesamtausbeute von 37%; im Vergleich dazu lag die Gesamtausbeute für Syntheseweg A bei nur 27%. Aus diesem Grund sollte Syntheseweg B favorisiert werden, da hier die Gesamtausbeute um 10% höher lag und außerdem zwei Synthesestufen eingespart werden konnten.

Die Verbindungen **12**, **47** und **48** wurden als farblose Feststoffe (**12** und **48**) bzw. als farbloses Öl (**47**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **12** durch eine Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstruktur von **12** im Kristall ist in Abbildung 4-3 gezeigt.

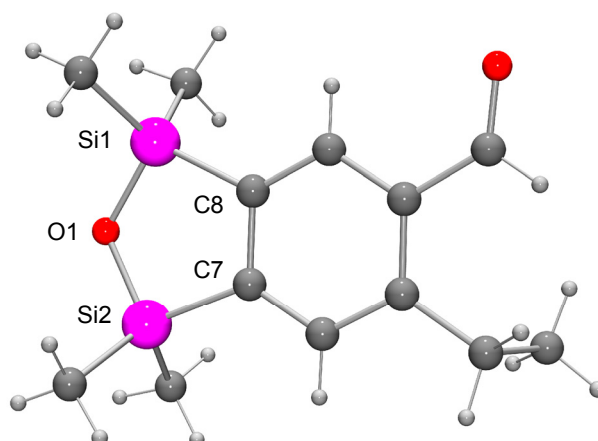
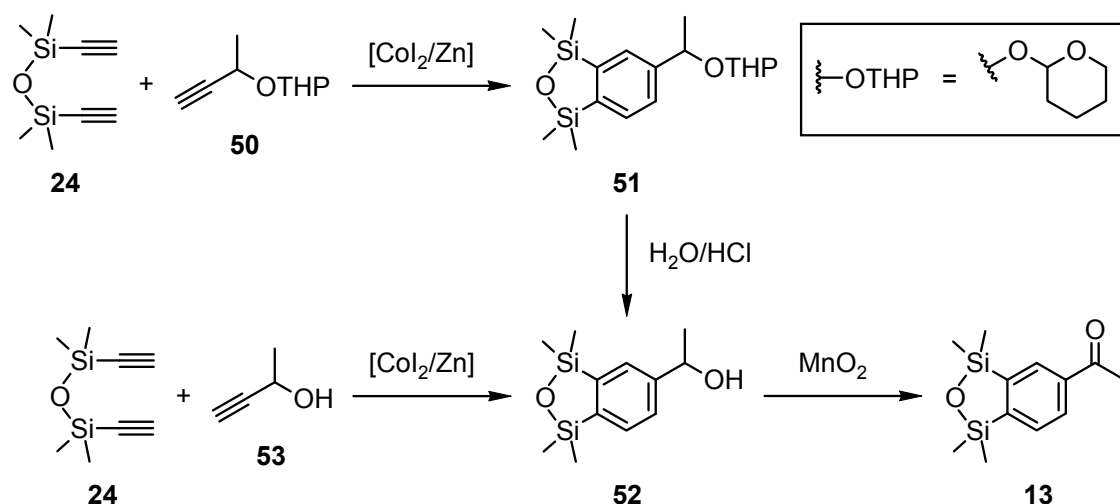


Abb. 4-3: Struktur von **12** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [\AA], Bindungswinkel [$^\circ$] und Diederwinkel [$^\circ$]: Si1–O1 1.6628(10), Si2–O1 1.6616(10), Si1–C8 1.8827(12), Si2–C7 1.8872(12), C7–C8 1.4172(16); Si1–O1–Si2 117.85(5), Si1–C8–C7 112.20(8), Si2–C7–C8 112.35(8), O1–Si1–C8 98.82(5), O1–Si2–C7 98.56(6); Si1–O1–Si2–C7 $-4.87(7)$, Si2–C7–C8–Si1 $-2.24(11)$, O1–Si2–C7–C8 4.20(9), C7–C8–Si1–O1 $-0.65(9)$, C8–Si1–O1–Si2 3.84(7).

4.1.4 Darstellung von 1-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (**13**)

Die Synthese von **13** wurde ausgehend von **24** auf einer vier- (A) bzw. zweistufigen (B) Syntheseroute gemäß Schema 4-4 realisiert. Synthesesequenz A startete mit einer cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von **24** mit dem THP-geschützten Alkohol 2-(3-Butin-2-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**50**), wodurch die Zwischenstufe 5-[1-(Tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan (**51**) in 50%iger Ausbeute erhalten wurde.^[18] Durch Hydrolyse von **51** mit Salzsäure wurde *rac*-1-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (**52**) in 88%iger Ausbeute dargestellt. Im letzten Schritt wurde die Zielverbindung **13** durch Oxidation der Alkoholfunktion von **52** mit Mangandioxid in einer Ausbeute von 84% erhalten. Das literaturbekannte Monoalkin **50** wurde ausgehend von *rac*-3-Butin-2-ol (**53**) durch Umsetzung mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran unter Säurekatalyse in Anlehnung an Lit. [17] in 100%iger Ausbeute dargestellt. Syntheseroute B hingegen begann mit der Umsetzung von **24** mit dem ungeschützten Alkohol **53** in einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition, wodurch **52** in 43%iger Ausbeute isoliert wurde. Der letzte Schritt wurde analog zur Syntheseroute A durchgeführt.



Schema 4-4

Damit ergab sich für Syntheseweg A eine Gesamtausbeute von 37%; im Vergleich dazu lag die Gesamtausbeute für Syntheseweg B in einem ähnlichen Bereich (36%). Auf Grund der vergleichbaren Gesamtausbeuten sollte Reaktionsweg B favorisiert werden, da hier zwei Synthesestufen eingespart werden können.

Die Verbindungen **13**, **51** und **52** wurden als farblose Feststoffe (**13** und **52**) bzw. als farbloses Öl (**51**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **13** durch eine Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur von **13** im Kristall ist in Abbildung 4-4 abgebildet.

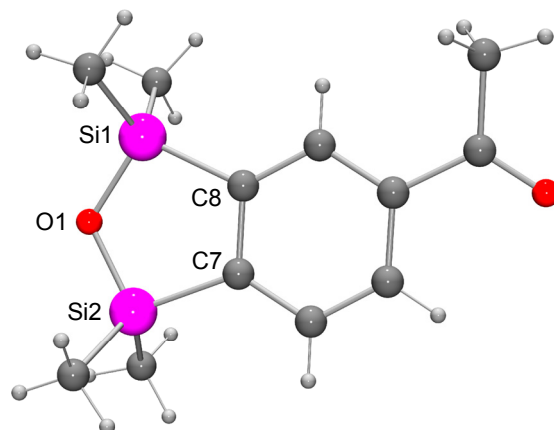
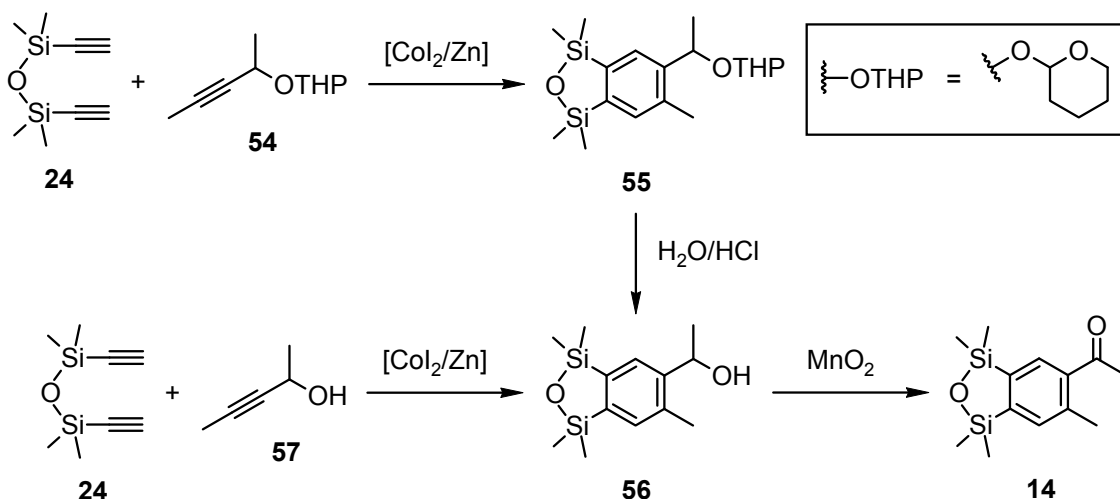


Abb. 4-4: Struktur von **13** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: Si1–O1 1.6575(14), Si2–O1 1.6538(14), Si1–C8 1.8817(17), Si2–C7 1.8863(18), C7–C8 1.416(2); Si1–O1–Si2 118.09(8), Si1–C8–C7 112.10(12), Si2–C7–C8 112.31(12), O1–Si1–C8 98.84(7), O1–Si2–C7 98.64(7); Si1–O1–Si2–C7 $-1.11(12)$, Si2–C7–C8–Si1 $0.29(16)$, O1–Si2–C7–C8 $0.43(14)$, C7–C8–Si1–O1 $-0.88(14)$, C8–Si1–O1–Si2 $1.25(12)$.

4.1.5 Darstellung von 1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (**14**)

Die Synthese von **14** wurde ausgehend von **24** auf einer vier- (A) bzw. zweistufigen (B) Syntheseroute gemäß Schema 4-5 realisiert. Synthesesequenz A startete mit einer cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von **24** mit dem THP-geschützten Alkohol 2-(3-Pentinyloxy)tetrahydro-2H-pyran (**54**), wodurch die Zwischenstufe 5-[1-(Tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-1,1,3,3,6-pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan (**55**) in 34%iger Ausbeute erhalten wurde.^[18] Durch Hydrolyse von **55** mit Salzsäure wurde *rac*-1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (**56**) in 60%iger Ausbeute erhalten. Durch Oxidation der Alkoholfunktion von **56** mit Mangandioxid wurde im letzten Schritt die Zielverbindung **14** in

einer Ausbeute von 97% erhalten. Das Monoalkin **54** wurde ausgehend von *rac*-3-Pentin-2-ol (**57**)^[19] durch Umsetzung mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran unter Säurekatalyse in einer Ausbeute von 69% erstmals dargestellt.^[18] Syntheseroute B hingegen begann mit der Umsetzung von **24** mit dem ungeschützten Alkohol **57** in einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition, wodurch **56** in 27%iger Ausbeute isoliert wurde. Der letzte Schritt wurde analog zur Syntheseroute A durchgeführt.



Schema 4-5

Damit ergab sich für Syntheseweg B eine Gesamtausbeute von 26%; im Vergleich dazu lag die Gesamtausbeute für Syntheseweg A bei nur 14%. Aus diesem Grund sollte Syntheseweg B favorisiert werden, da hier die Gesamtausbeute um 12% höher lag und außerdem auf diesem Syntheseweg zwei Synthesestufen eingespart werden konnten.

Die Verbindungen **14** und **54–56** wurden als farblose Feststoffe (**14** und **56**), als farblose Flüssigkeit (**54**) bzw. als farbloses Öl (**55**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (**14**, **55** und **56**: ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR; **54**: ¹H-, ¹³C-NMR) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **14** durch Kristallstrukturanalyse sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur von **14** im Kristall ist in Abbildung 4-5 dargestellt.

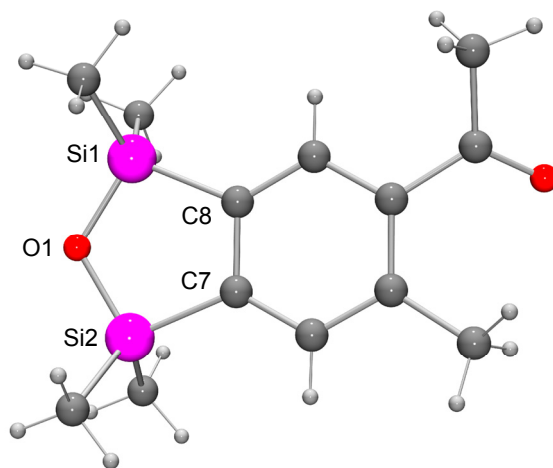
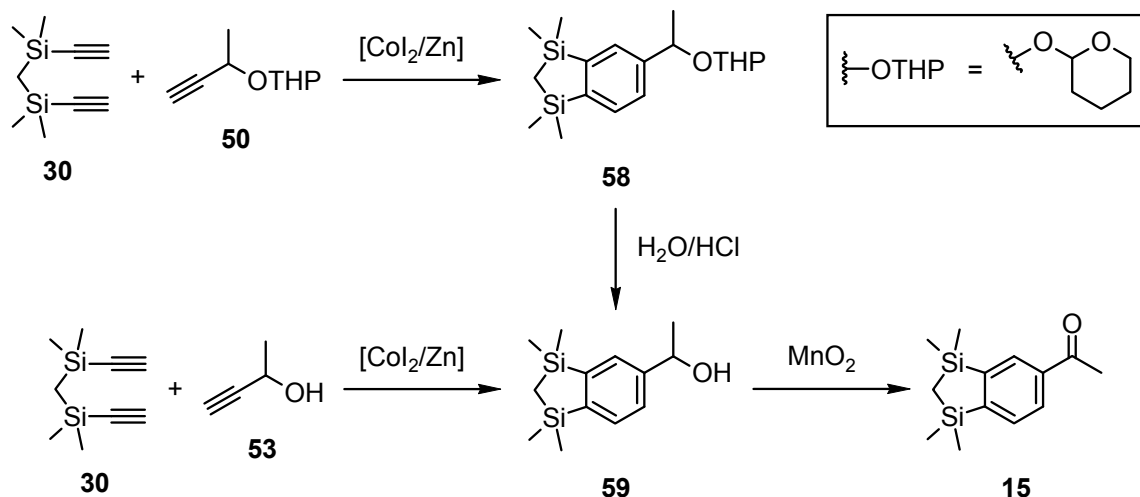


Abb. 4-5: Struktur von **14** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: Si1–O1 1.6659(10), Si2–O1 1.6670(11), Si1–C8 1.8797(13), Si2–C7 1.8882(13), C7–C8 1.4171(18); Si1–O1–Si2 116.99(6), Si1–C8–C7 112.79(9), Si2–C7–C8 111.52(9), O1–Si1–C8 98.96(5), O1–Si2–C7 99.11(5); Si1–O1–Si2–C7 7.78(8), Si2–C7–C8–Si1 4.77(12), O1–Si2–C7–C8 –7.51(10), C7–C8–Si1–O1 –0.06(11), C8–Si1–O1–Si2 –5.53(8).

4.1.6 Darstellung von 1-(1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (**15**)

Die Synthese von **15** wurde ausgehend von **30** auf einer vier- (A) bzw. zweistufigen (B) Syntheseroute gemäß Schema 4-6 realisiert. Synthesesequenz A startete mit einer cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von **30** mit dem THP-geschützten Alkohol **50**, wodurch die Zwischenstufe 5-[1-(Tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan (**58**) in 47%iger Ausbeute erhalten wurde.^[18] *rac*-1-(1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (**59**) wurde durch Hydrolyse von **58** mit Salzsäure in 86%iger Ausbeute erhalten. Im letzten Schritt wurde die Zielverbindung **15** durch Oxidation der Alkoholfunktion von **59** mit Mangandioxid in einer Ausbeute von 90% erhalten. Syntheseroute B hingegen begann mit der Umsetzung von **30** mit dem ungeschützten Alkohol **53** in einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition, wodurch **59** in 58%iger Ausbeute isolieren wurde. Der zweite Schritt wurde analog zur Syntheseroute A durchgeführt.



Schema 4-6

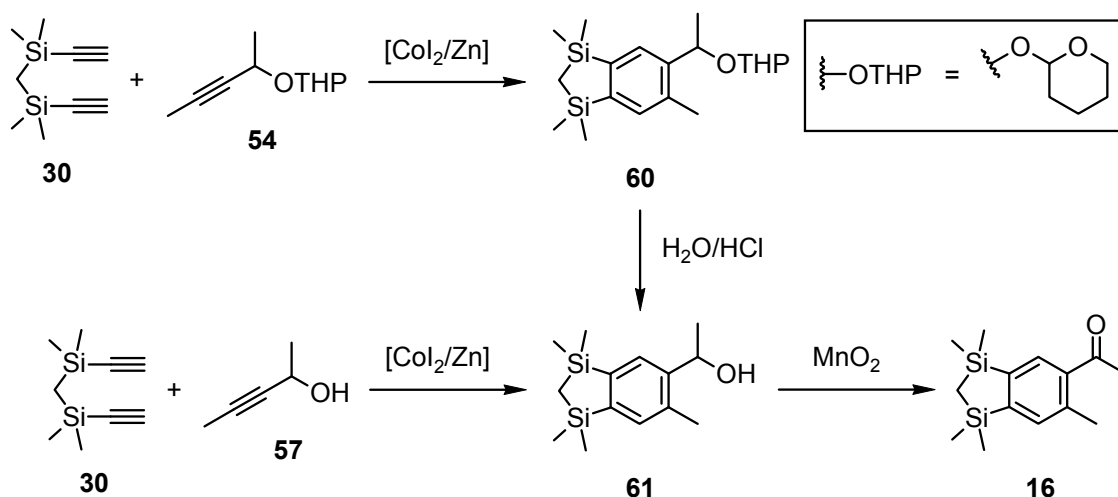
Damit ergab sich für Syntheseweg B eine Gesamtausbeute von 52%; im Vergleich dazu lag die Gesamtausbeute für Syntheseweg A bei nur 36%. Aus diesem Grund sollte Syntheseweg B favorisiert werden, da hier die Gesamtausbeute um 16% höher lag und außerdem auf diesem Syntheseweg zwei Synthesestufen eingespart werden konnten.

Die Verbindungen **15**, **58** und **59** wurden als farblose Feststoffe (**15** und **59**) bzw. als farbloses Öl (**58**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

4.1.7 Darstellung von 1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (**16**)

Die Synthese von **16** wurde ausgehend von **30** auf einer vier- (A) bzw. zweistufigen (B) Syntheseroute gemäß Schema 4-7 realisiert. Synthesesequenz A startete mit einer cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von **30** mit dem THP-geschützten Alkohol **54**, wodurch die Zwischenstufe 5-[1-(Tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-1,1,3,3,6-pentamethyl-1,3-disilaindan (**60**) in 33%iger Ausbeute erhalten wurde.^[18] Durch Hydrolyse von **60** mit Salzsäure wurde *rac*-1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (**61**) in 72%iger Ausbeute erhalten. Durch Oxidation der Alkoholfunktion von **61** mit Mangandioxid wurde im letzten Schritt die Zielverbindung **16** in einer Ausbeute von 91% erhalten. Syntheseroute B hingegen begann mit der Umsetzung von **30** mit dem ungeschützten Alkohol **57** in einer cobalt-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition, wodurch **61** in 39%iger Ausbeute isoliert wurde. Der

letzte Schritt wurde analog zur Syntheseroute A durchgeführt. Somit ergab sich für Syntheseweg B eine Gesamtausbeute von 35%; im Vergleich dazu lag die Gesamtausbeute für Syntheseweg A bei nur 15%. Syntheseweg B sollte deshalb favorisiert werden, da hier die Gesamtausbeute um 20% höher lag und außerdem auf diesem Syntheseweg zwei Synthesestufen eingespart werden konnten.



Schema 4-7

Die Verbindungen **16**, **60** und **61** wurden als farblose Feststoffe (**16** und **61**) bzw. als farbloses Öl (**60**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert. Zusätzlich wurden die Identitäten von **16** und **61** durch Kristallstrukturanalysen sichergestellt.

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **16** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einer fehlgeordneten Struktur, wobei die Fehlordnung das gesamte Molekül betrifft. Die dominante Struktur liegt zu 85% und die nicht dominante zu 15% vor. Die Fehlordnung lässt sich formal durch eine vollständige Spiegelung des Moleküls an einer virtuellen Spiegelebene beschreiben, die das Tetramethyldisilaindan-Gerüst horizontal auf der Höhe von C3 durchschneidet. In Abbildung 4-6 ist lediglich die dominante Struktur von **16** im Kristall dargestellt.

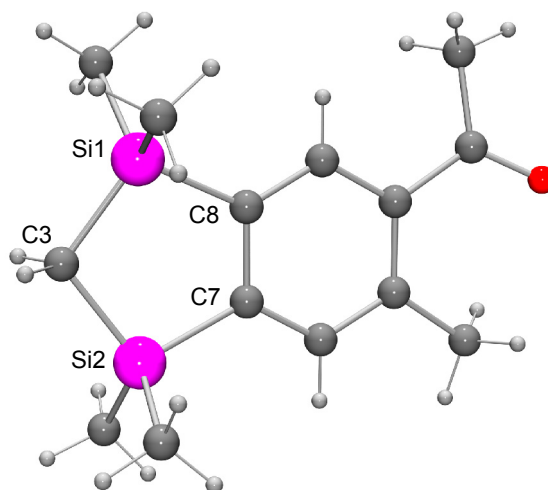


Abb. 4-6: Struktur von **16** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: Si1–C3 1.876(3), Si2–C3 1.876(3), Si1–C8 1.891(3), Si2–C7 1.883(3), C7–C8 1.426(5); Si1–C3–Si2 106.31(17), Si1–C8–C7 114.79(18), Si2–C7–C8 114.59(18), C3–Si1–C8 100.98(16), C3–Si2–C7 101.39(15); Si1–C3–Si2–C7 –13.0(3), Si2–C7–C8–Si1 0.6(4), C3–Si2–C7–C8 8.2(3), C7–C8–Si1–C3 –9.0(3), C8–Si1–C3–Si2 13.2(3).

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **61** konnten ebenfalls direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Kristallstruktur enthält in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle (Molekül I und II). Die Molekülstrukturen von **61** im Kristall sind in Abbildung 4-7 gezeigt. Die OH-Gruppen benachbarter Moleküle ordnen sich in der Kristallstruktur auf Grund von O–H \cdots O-Wasserstoffbrücken in besonderer Weise an, indem jeweils vier OH-Funktionen zu einer nahezu ebenen cyclischen Gruppe verbrückt sind. Die relativ kurzen O \cdots O-Abstände sprechen hierbei für eine starke Wechselwirkung (O1 \cdots O2 2.738 Å, O1 \cdots O1 2.775 Å, O2 \cdots O2 2.751 Å). Leider konnten in diesem Fall die Positionen der beteiligten Wasserstoff-Atome nicht ermittelt werden, da die in der Ebene jeder cyclischen Vierer-Gruppe verlaufende zweizählige kristallographische Drehachse eine Fehlordnung der H-Positionen erzwingt, so dass jedem Wasserstoff-Atom zwei verschiedene gleichermaßen plausible Positionen zur Verfügung stehen. Diese Positionen sind zwar in der Differenzfouriersynthese erkennbar, konnten aber nicht mit dem sonst üblichen Reitermodell verfeinert werden.

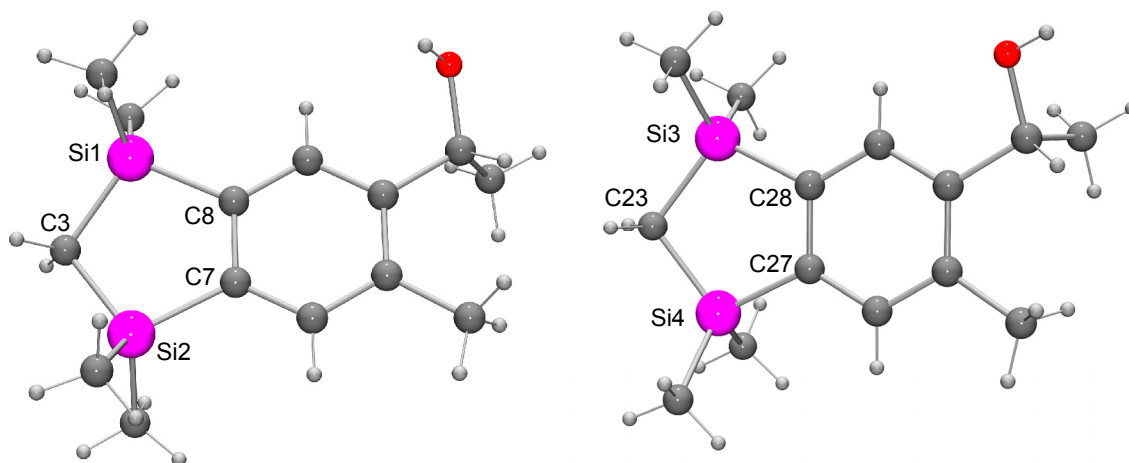
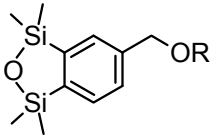
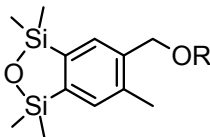
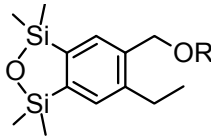


Abb. 4-7: Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle (Molekül I (links) und Molekül II (oben)) im Kristall von **61** mit Angabe der Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: *Molekül I*: Si1–C3 1.871(2), Si2–C3 1.879(2), Si1–C8 1.8822(17), Si2–C7 1.8834(17), C7–C8 1.413(3); Si1–C3–Si2 106.94(11), Si1–C8–C7 115.64(12), Si2–C7–C8 114.48(13), C3–Si1–C8 100.73(9), C3–Si2–C7 101.28(8); Si1–C3–Si2–C7 –6.34(18), Si2–C7–C8–Si1 5.99(18), C3–Si2–C7–C8 0.43(18), C7–C8–Si1–C3 –9.62(18), C8–Si1–C3–Si2 8.88(18). *Molekül II*: Si3–C23 1.882(2), Si4–C23 1.873(2), Si3–C28 1.8812(16), Si4–C27 1.8821(17), C27–C28 1.417(2); Si3–C23–Si4 105.92(10), Si3–C28–C27 115.14(11), Si4–C27–C28 114.49(12), C23–Si3–C28 100.56(8), C23–Si4–C27 100.86(8); Si3–C23–Si4–C27 16.73(14), Si4–C27–C28–Si3 2.26(16), C23–Si4–C27–C28 –12.44(15), C27–C28–Si3–C23 8.90(15), C28–Si3–C23–Si4 –15.69(14).

4.2 Analyse der Ausbeuten der cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen

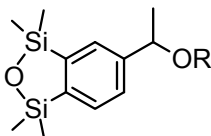
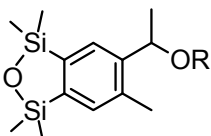
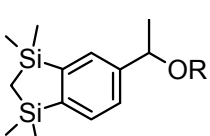
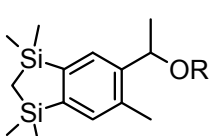
Die Ausbeuten der cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen zum Aufbau des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-Grundgerüsts durch Reaktionen der entsprechenden Dialkine **24** und **30** mit den THP-geschützten primären Alkoholen **38**, **42** und **46** (Tab.4-1) bzw. ungeschützten Alkoholen **41**, **45** und **49** (Tab.4-1) sowie mit den sekundären THP-geschützten Alkoholen **50** und **54** (Tab.4-2) bzw. ungeschützten Alkoholen **53** und **57** (Tab. 4-2) wurden gegenübergestellt, und die Ergebnisse sind in den beiden Tabellen 4-1 und 4-2 festgehalten.

Tab. 4-1: Ausbeuten der durch [2+2+2]-Cycloaddition erhaltenen 2-Oxa-1,3-disilaindane (**39**, **40**, **43**, **44**, **47** und **48**).

	 39: OR = OTHP 40: OR = OH	 43: OR = OTHP 44: OR = OH	 47: OR = OTHP 48: OR = OH
OR = OTHP	63%	70%	65%
OR = OH	36%	43%	43%

Bei Betrachtung der Ausbeuten der [2+2+2]-Cycloadditionen bei Verwendung von ungeschützten primären Alkoholen und deren THP-geschützten Derivaten (Tab. 4-1) lässt sich feststellen, dass die Ausbeuten bei Verwendung der THP-geschützten Alkohole mit 63–70% deutlich höher liegen als die Ausbeuten bei Verwendung der ungeschützten Alkohole, welche bei nur 36–43% liegen. So ergibt sich ein maximaler Unterschied von 27% in der Ausbeute, beispielsweise bei der Darstellung von **39** (OTHP) und **40** (OH).

 Tab. 4-2: Ausbeuten der durch [2+2+2]-Cycloaddition erhaltenen 2-Oxa-1,3-disilaindane **51**, **52**, **55** und **56** sowie 1,3-Disilaindane **58–60**.

	 51: OR = OTHP 52: OR = OH	 55: OR = OTHP 56: OR = OH	 58: OR = OTHP 59: OR = OH	 60: OR = OTHP 61: OR = OH
OR = OTHP	50%	34%	47%	33%
OR = OH	43%	27%	58%	39%

Bei dem Vergleich der Ausbeuten der [2+2+2]-Cycloadditionen bei Verwendung von ungeschützten sekundären Alkoholen und deren THP-geschützten Derivaten (Tab. 4-2) erkennt man, dass die Ausbeuten bei Verwendung der THP-geschützten Alkohole mit 33–50% in einem ähnlichen Bereich liegen wie die Ausbeuten bei Verwendung der

ungeschützten Alkohole, welche bei 27–58% liegen. Hier liegt der Unterschied mit maximal 7% (Darstellung von **51** (OTHP) und **52** (OH)) deutlich niedriger als bei den ungeschützten primären Alkoholen und deren THP-geschützten Derivaten. Lediglich bei der Darstellung von **58** (OTHP) und **59** (OH) liegt der Unterschied bei 11%; allerdings liefert hier der ungeschützte Alkohol die höhere Ausbeute.

Bei Verwendung der ungeschützten primären Alkohole in einer [2+2+2]-Cycloaddition hat die Substitution der Dreifachbindung (H, Me, Et) keinen erkennbaren Einfluss auf die Ausbeute. Im Gegensatz dazu hat bei Verwendung der ungeschützten sekundären Alkohole in einer [2+2+2]-Cycloaddition eine Me-Substitution der Dreifachbindung im Vergleich zu einer H-Substitution eine um bis zu 19% niedrigere Ausbeute zur Folge (Darstellung von **59** (H) und **61** (Me)).

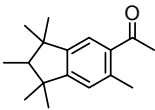
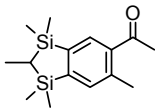
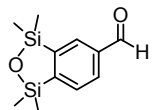
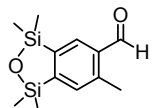
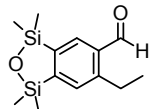
Dennoch sollte beachtet werden, dass sich die Diskussion lediglich auf die „isolierten“ Ausbeuten bezieht. Diese werden im Fall der THP-geschützten Alkohole vor allem durch die zum Teil problematische säulenchromatographische Reinigung der entstandenen Produktgemische negativ beeinflusst. Dahingegen ist im Fall der ungeschützten Alkohole eine säulenchromatographische Reinigung sehr viel einfacher durchzuführen, da die entstandenen Alkohole ein stark verändertes Elutionsverhalten im Vergleich zu den THP-geschützten Verbindungen besitzen. Aus diesem Grund könnte der Unterschied in den Ausbeuten der THP-geschützten bzw. der freien Alkohole noch gravierender sein und wird durch Reinigungsprobleme teilweise lediglich abgeschwächt. Zudem wurde bei Reaktionen mit ungeschützten Alkoholen prozentual mehr von den in Kap. 3.2 genannten Nebenprodukte gebildet (nachgewiesen in Reaktionskontrollen durch GC und GC/MS). Möglicherweise interagiert die ungeschützte Alkohol-Funktion der Monoalkine stärker mit der katalytisch aktiven Spezies, was wiederum zu einer verminderten Reaktivität des Katalysator-Systems führen könnte.

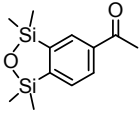
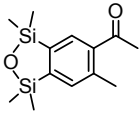
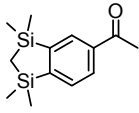
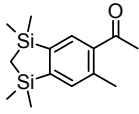
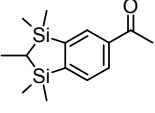
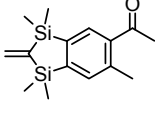
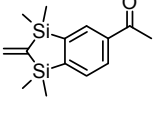
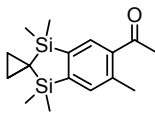
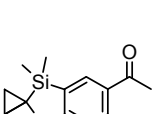
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich bei einer [2+2+2]-Cycloaddition mit primären Alkoholen die vorherige Einführung einer THP-Schutzgruppe durchaus lohnen kann, da höhere Ausbeuten erzielt werden können. Allerdings lässt sich diese Aussage bei einer [2+2+2]-Cycloaddition mit sekundären Alkoholen nicht formulieren, denn hier sprechen die Ausbeuten für den direkten Einsatz der ungeschützten Alkohole, wodurch ein zusätzlicher Reaktionsschritt eingespart werden kann.

4.3 Olfaktorische Charakterisierung der Verbindungen 10–16

Die systematischen Untersuchungen zur Sila-Substitution von moschus- und ambraartigen Riechstoffen beschränkten sich bisher lediglich auf einen direkten Vergleich der entsprechenden C/Si-Paare.^[4e,4f] In Fortführung dieser Untersuchungen wurden nun die in dieser Arbeit dargestellten Disila-phantolide-Derivate **10–16** mit den ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Verbindungen **62–66** und mit den Leitstrukturen Phantolide (**9a**) und Disila-phantolide (**9b**) olfaktorisch verglichen.^[4h] Dabei wurden die Unterschiede durch Substitution des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-Gerüsts sowohl in 2-Position (Si–X–Si-Einheit) als auch in 6-Position (H, Me, Et) herausgearbeitet (Struktur-Geruchs-Analysen). Die Ergebnisse dieser olfaktorischen Untersuchungen sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tab. 4-3: Olfaktorische Eigenschaften von **9a**, **9b**, **10–16** und **62–66**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften ^[a]	Schwellenwert ^[a,b]
 9a	Sauberer, süß-pudriger Moschus-Geruch, mit schwachen animalischen und leicht sauer-schweißartigen Aspekten.	6.7
 9b	Schwächer als 9a , aber mit einer deutlichen und feinen Moschus-Note und dem angenehm-behaglichen Charakter polycyclischer Moschus-Riechstoffe.	18
 10	Sehr schwach bis geruchslos, mit einer Spur von Moschus, begleitet von einer schwachen erdigen, Essens-Note.	— ^[c]
 11	Schwacher, grüner, etwas pudriger Geruch mit holzigen, moschusartigen Facetten und leicht staubigen Aspekten.	— ^[c]
 12	Sehr schwach bis geruchslos mit einer Spur von Moschus.	— ^[c]

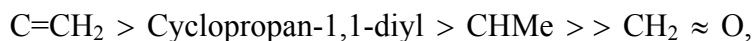
	Sehr schwach, leicht metallisch mit grünen Nuancen.	___[c]
13		
	Schwacher metallisch-öliger Geruch, begleitet von einer schmutzigen Assoziation nach Seetang.	___[c]
14		
	Sehr schwach bis geruchlos mit einer leicht moosigen, wässrigen und etwas modrig-erdigen Assoziation.	___[c]
15		
	Sehr schwach mit lediglich leicht fruchtigen Einschlag.	___[c]
16		
	Schwache Moschus-Note von trockener Ausprägung mit leicht ambraartigen Akzenten und einem Anklang an Latex.	41
62		
	Weicher, aber deutlicher Moschus-Charakter, mit blumigen Facetten in Richtung Neroli-Öl und leicht grün-fruchtigen Akzenten.	0.8
63		
	Im Vergleich zu 63 weniger ausgeprägte und schwache Moschus-Note von trockener Tonalität mit leicht animalischen Facetten.	0.9
64		
	Grüner, moschusartiger Geruch mit ambrettsamenartigen Facetten. Im Duftablauf wird die grüne Note fruchtiger, und holzige Aspekte treten mehr in den Vordergrund. ^[d]	5.3
65		
	Auf dem Riechstreifen etwas schwächer als 65 , aber dafür mit ausgeprägterem Moschus-Charakter begleitet von fruchtig-blumigen Facetten in Richtung Rose.	6.7
66		

^[a] Die olfaktorischen Untersuchungen der Verbindungen wurden durch Dr. P. Kraft, A. E. Alchenberger, K. Grman und D. Lelievre, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz, durchgeführt. ^[b] [ng l⁻¹ Luft]. ^[c] Da die Verbindungen einerseits eine sehr schwache Geruchsintensität und andererseits keinen oder kaum einen Moschus-Charakter aufweisen, wurden die Schwellenwerte nicht bestimmt; allerdings kann man aus Erfahrung von einem Wert von > 200 ng l⁻¹ ausgehen. ^[d] Verbindung **66** enthielt eine Verunreinigung von ca. 1%, die nicht entfernt werden konnte. Ob diese die olfaktorischen Eigenschaften beeinflusst, konnte nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Aus Tabelle 4-3 geht hervor, dass die unterschiedliche Si–X–Si-Einheit eine weitaus gravierendere Wirkung auf die olfaktorischen Eigenschaften hat als das Substitutionmuster in 6-Position. So wirkt sich zwar der Ersatz des 6-Wasserstoff-Substituenten durch einen Methyl-Substituenten in allen Fällen positiv auf die Geruchsintensität und den Schwellenwert aus, allerdings bleibt grundsätzlich die Moschus-Note unbeeinflusst. Zudem ist ersichtlich, dass die Disila-Substitution von Phantolide zwar sowohl zu einer Verringerung der Geruchsintensität als auch des Schwellenwerts führt (**9a**, 6.7 ng l⁻¹; **9b**, 18 ng l⁻¹), allerdings die Moschus-Note auch hier erhalten bleibt.

Das Einführen einer Si–O–Si-Einheit (**13**, **14**) bzw. einer Si–CH₂–Si-Einheit (**15**, **16**) anstelle der C–CHMe–C-Einheit von Phantolide (**9a**) hat den Verlust jeglichen moschusartigen Geruchs zur Folge, wie dies auch schon für einige analoge Verbindungen mit einer C–O–C-Einheit beschrieben wurde.^[20] Das gleichzeitige Einführen einer Si–O–Si-Einheit und einer Aldehydgruppe (**10–12**) führt dazu, dass die Verbindungen annähernd geruchlos werden und der moschusartige Charakter fast völlig verloren geht. Allerdings spielt hierbei wahrscheinlich die Si–O–Si-Einheit die entscheidende Rolle, da durchaus Moschus-Riechstoffe bekannt sind, die eine Aldehydgruppe enthalten.^[6]

Die Verbindungen **63** und **64** (X = C=CH₂) erwiesen sich als die stärksten Moschus-Riechstoffe dieser Gruppe und sind mit einem Schwellenwert von 0.8 ng l⁻¹ (**63**) und 0.9 ng l⁻¹ (**64**) sogar besser als die Leitstruktur Phantolide (**9a**) selbst. Daraus ergibt sich bei einem direkten Vergleich der unterschiedlichen Si–X–Si-Einheiten eine X-abhängige Reihenfolge des moschusartigen Geruchs einerseits und des Schwellenwerts andererseits,^[4h]

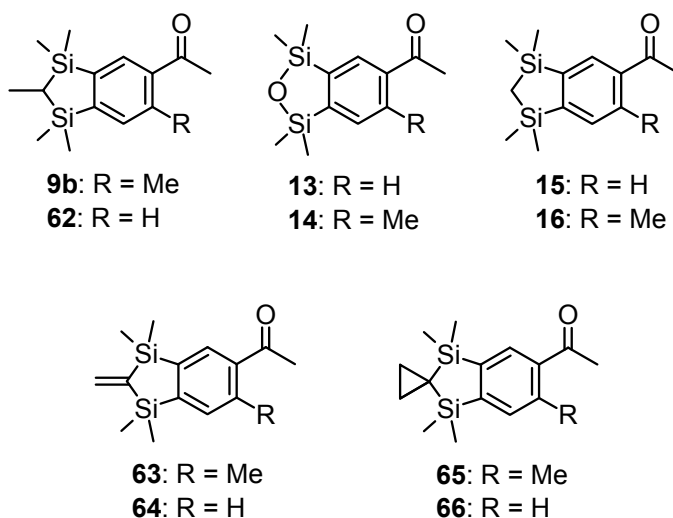


mit den intensivsten Moschus-Riechstoffen für X = C=CH₂ (**63**, **64**) und den schwächsten Riechstoffen für X = O (**10–14**).

4.4 Ergebnisse der quantenchemischen Studien

Um den Einfluss der in Abschnitt 4.3 diskutierten Strukturvariationen auf die elektronische Struktur der Moleküle zu bestimmen und so eventuell Rückschlüsse auf die veränderten olfaktorischen Eigenschaften ziehen zu können, wurden die elektrostatischen Potentiale von **13–16** berechnet, welche in den Abbildungen 4-8 und 4-9 dargestellt sind.

Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen wurden in diesem Kapitel auch die Berechnungen der elektrostatischen Potentiale der Verbindungen **9b** und **62–66**^[4h] mit einbezogen. Alle Energie-Minimierungen und Frequenz-Berechnungen wurden mittels quantenchemischer Methoden auf dem BP86^[21,22]/6-311G**^[23]-Niveau mit dem Gaussian98-Programmpaket^[24] durchgeführt; die elektrostatischen Potentiale wurden mit der *Molekel*-Software^[25] berechnet und dargestellt.*



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

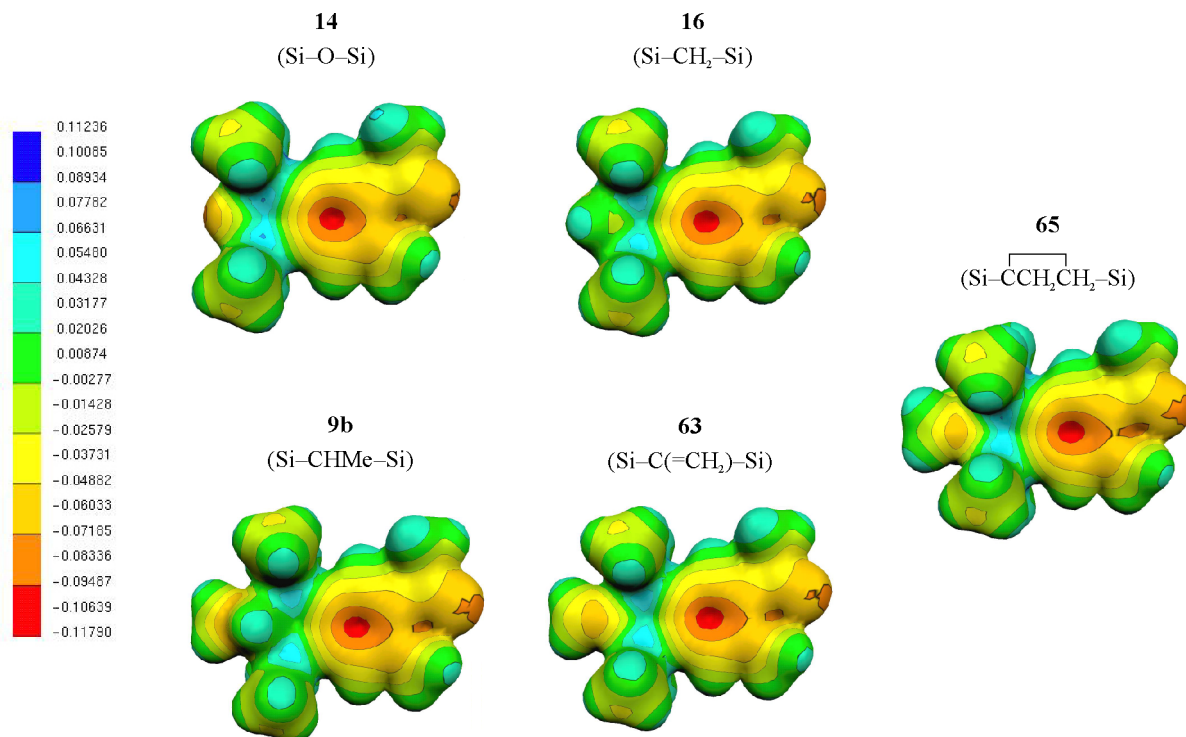


Abb. 4-8: Berechnete elektrostatische Potentiale (-0.118, +0.112 au) für **9b**, **14**, **16**, **63** und **65** (Ansicht auf das bicyclische Ringsystem von oben).

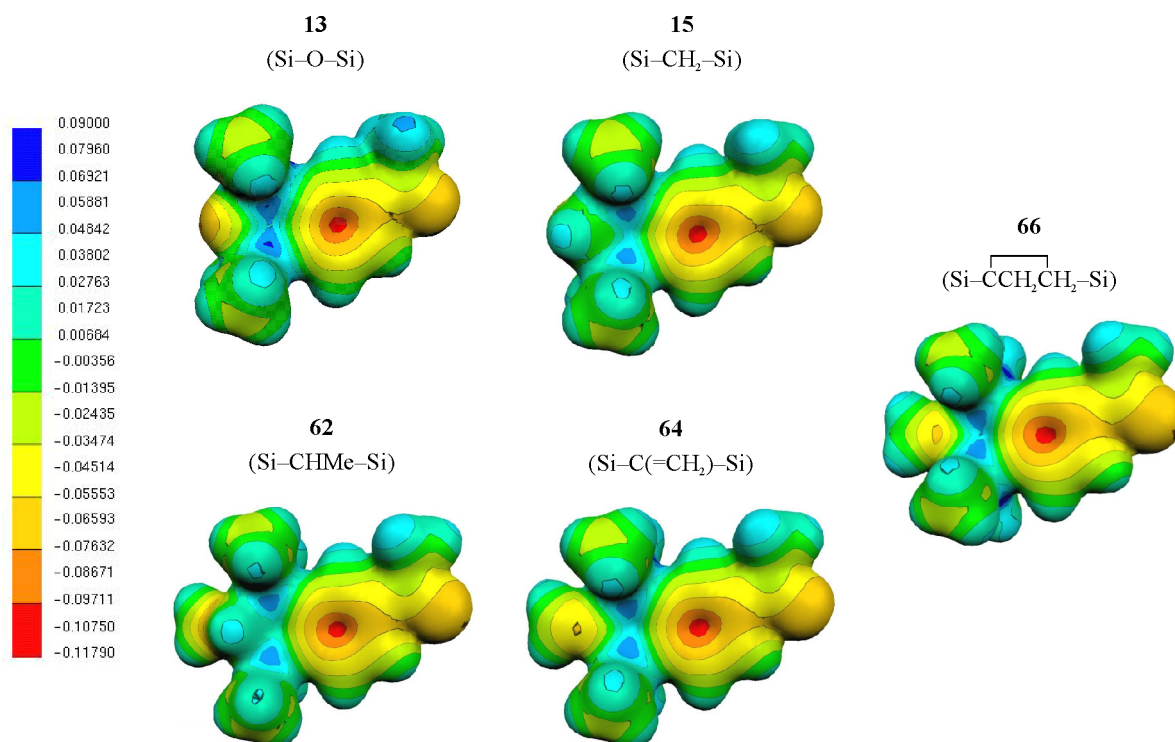


Abb. 4-9: Berechnete elektrostatische Potentiale (-0.118, +0.090 au) für **13**, **15**, **62**, **64** und **66** (Ansicht auf das bicyclische Ringsystem von oben).

Theorie und Experiment harmonieren gut miteinander, da die berechneten Strukturparameter gut mit den experimentellen Werten der Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **13**, **14** und **16** (vgl. Kapitel 4.1) übereinstimmen. Bei Betrachtung der elektrostatischen Potentiale (-0.118 au bis $+0.112$ au) zeigt sich, dass diese im Bereich des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-Gerüsts und der Acyleinheit gut übereinstimmen, sich jedoch im Bereich der Si-X-Si-Einheit gravierend unterscheiden. Die Aussage bezüglich des geringen Einflusses des Substituenten in der 6-Position auf die olfaktorischen Eigenschaften im Vergleich zu dem Einfluss der Si-X-Si-Einheit, kann durch diese Berechnungen bestätigt werden.

In Übereinstimmung mit den geruchlichen Profilen der Verbindungen **9b**, **13–16** und **62–66** ergibt sich für die stärksten moschusartigen Verbindungen **63/64** (Si-C(=CH₂)-Si-Einheit) und **65/66** (Si-X-Si-Einheit, X = Cyclopropan-1,1,-diyl) ein annähernd gleiches elektrostatisches Potential, was sich auch in den herausragenden olfaktorischen Eigenschaften widerspiegelt. Dagegen unterscheiden sich die Potentiale der olfaktorisch schwachen Verbindungen **13/14** (Si-O-Si-Einheit) und **15/16** (Si-CH₂-Si-Einheit) im Bereich der 2-Position stark von den Potentialen der geruchlich starken Verbindungen **63/64** und **65/66**. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die olfaktorischen Eigenschaften sowohl von der Gestalt der Moleküle als auch von ihren elektrostatischen Potentialen abhängig sind.

5 Derivate der Ambra-Riechstoffe Okoumal und Disila-okoumal

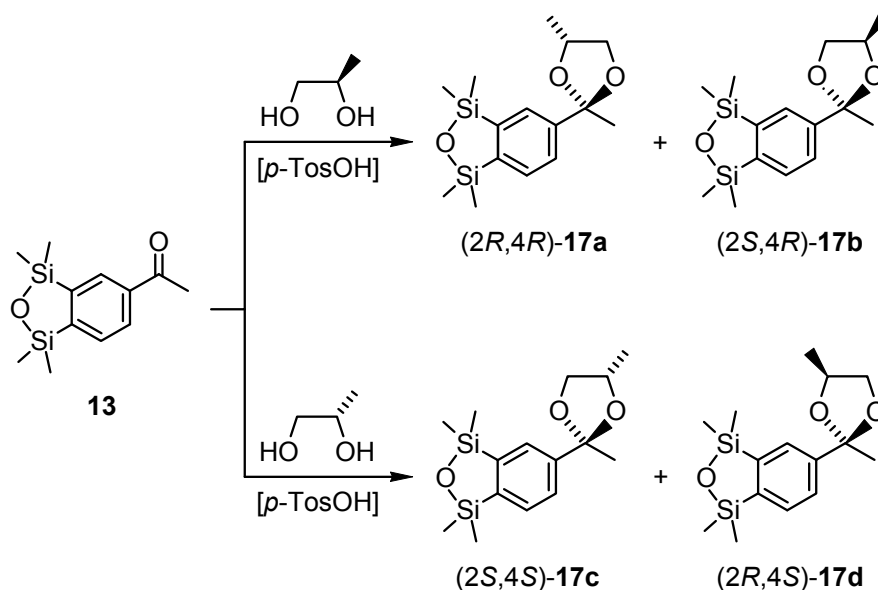
5.1 Synthesen

Ziel war es, jeweils alle vier Isomere der potentiellen Ambra-Riechstoffe **17–19** enantiomeren- und diastereomerenrein darzustellen. So wurde — ausgehend von **13**, **15** und **67** — eine Synthese gewählt, in der die Konfiguration eines der beiden Stereozentren durch das verwendete Propan-1,2-diol vorgegeben wurde, um anschließend die entstandenen Diastereomerenpaare zu trennen. Die Enantiomerenreinheit wurde somit durch die Verwendung des enantiomerenreinen Propan-1,2-diols gewährleistet, die Diastereomerenreinheit wurde durch GC- und NMR-Experimente analysiert. Die absoluten Konfigurationen der synthetisierten Verbindungen wurden durch ^1H , ^1H -NOESY-Experimente ermittelt (vgl. Kap. 5.2).

5.1.1 Darstellung der Isomere von 2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3-dioxolan (**17**)

Die Synthese von (*2R,4R*)-**17a** und (*2S,4R*)-**17b** erfolgte durch Umsetzung von **13** mit (*R*)-Propan-1,2-diol unter Säurekatalyse gemäß Schema 5-1. Die Trennung des so erhaltenen Diastereomerenpaares wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel erreicht, wodurch (*2R,4R*)-**17a** in 52%iger und (*2S,4R*)-**17b** in 20%iger Ausbeute erhalten wurden. Die Darstellung und Trennung von (*2S,4S*)-**17c** und (*2R,4S*)-**17d** erfolgte in analoger Weise unter Verwendung von (*S*)-Propan-1,2-diol, wodurch nach Trennung des Diastereomerenpaares durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*2S,4S*)-**17c** in 45%iger und (*2R,4S*)-**17d** in 24%iger Ausbeute erhalten wurde.

Die Verbindungen **17a–17d** wurden als farblose Öle isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

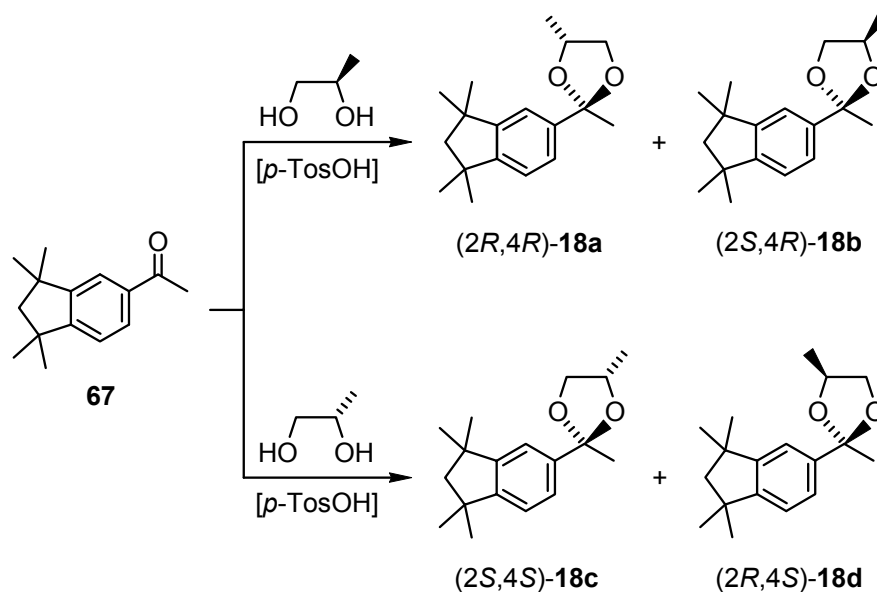


Schema 5-1

5.1.2 Darstellung der Isomere von 2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)-1,3-dioxolan (18)

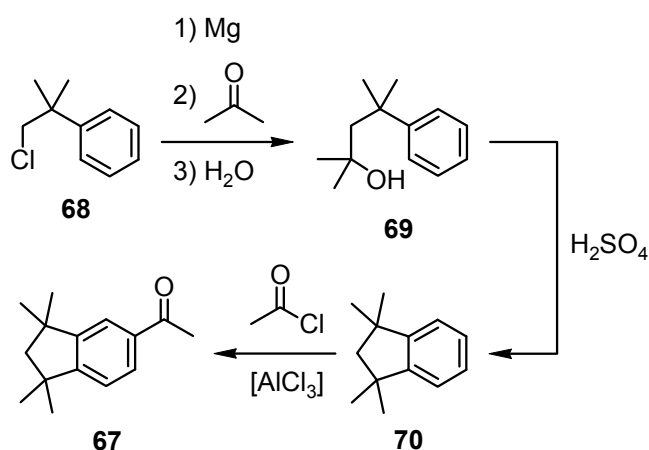
Durch Umsetzung von 1-(1,1,3,3-Tetramethylindan-5-yl)ethanon (**67**) mit (*R*)-Propan-1,2-diol unter Säurekatalyse gemäß Schema 5-2 konnte ein Gemisch von (2*R*,4*R*)-**18a** und (2*S*,4*R*)-**18b** dargestellt werden. Die Trennung des so erhaltenen Diastereomerenpaares wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel erreicht, wodurch (2*R*,4*R*)-**18a** in 50%iger und (2*S*,4*R*)-**18b** in 20%iger Ausbeute erhalten wurden. Die Darstellung und Trennung von (2*S*,4*S*)-**18c** und (2*R*,4*S*)-**18d** erfolgte analog unter Verwendung von (*S*)-Propan-1,2-diol, wodurch nach Trennung des Diastereomerenpaares durch Säulenchromatographie an Kieselgel (2*S*,4*S*)-**18c** in 53%iger und (2*R*,4*S*)-**18d** in 22%iger Ausbeute erhalten wurde.

Die Verbindungen **18a–18d** wurden als farblose Öle isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C-NMR) charakterisiert.



Schema 5-2

Das Edukt **67** wurde ausgehend von (2-Chlor-1,1-dimethylethyl)benzol (**68**) gemäß Schema 5-3 dargestellt. Dazu wurde **68** im ersten Schritt gemäß Lit. [26] zunächst mit Magnesium in das entsprechende Grignardreagenz überführt, dessen weitere Umsetzung mit Aceton — gefolgt von einer wässrigen Aufarbeitung — 2,4-Dimethyl-4-phenyl-pentan-2-ol (**69**) ergab. Ausgehend von **69** wurde durch einen säurekatalysierten Ringschluss in Anlehnung an Lit. [27] 1,1,3,3-Tetramethylindan (**70**) erhalten, welches im Anschluss mit Acetylchlorid in einer Friedel-Crafts-Acylierungs-Reaktion unter Katalyse von Aluminiumtrichlorid in Anlehnung an Lit. [28] umgesetzt wurde, wodurch **67** in 96%iger Ausbeute erhalten wurde.

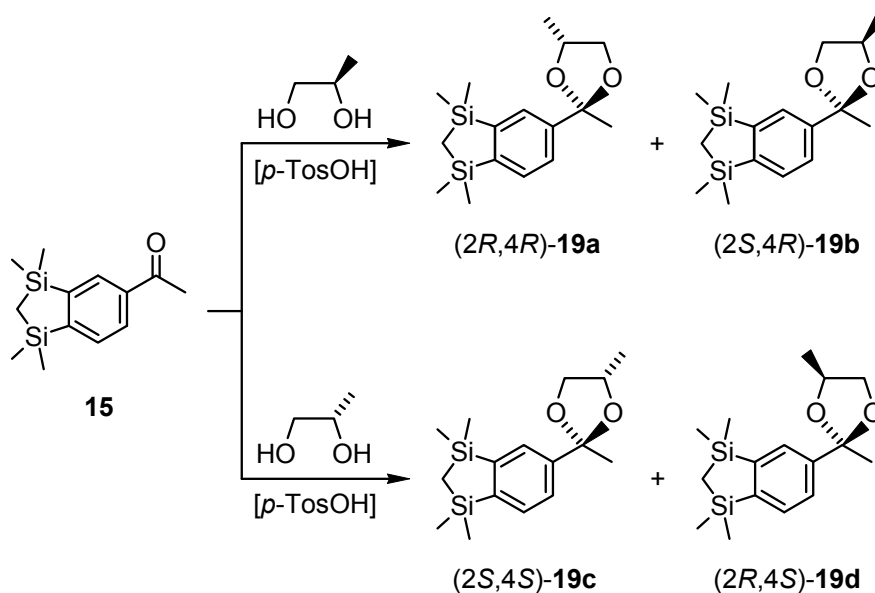


Schema 5-3

Die Verbindungen **67**, **69** und **70** wurden als farblose Öle isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -NMR) charakterisiert.

5.1.3 Darstellung der Isomere von 2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3-dioxolan (19)

Verbindung **15** wurde mit (*R*)-Propan-1,2-diol unter Säurekatalyse gemäß Schema 5-4 umgesetzt, wodurch (*2R,4R*)-**19a** und (*2S,4R*)-**19b** als Diastereomeren-Gemisch erhalten wurden. Die Trennung der Diastereomeren wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel erreicht, wodurch (*2R,4R*)-**19a** in 51%iger und (*2S,4R*)-**19b** in 28%iger Ausbeute erhalten wurden. Die Darstellung und Trennung von (*2S,4S*)-**19c** und (*2R,4S*)-**19d** erfolgte analog unter Verwendung von (*S*)-Propan-1,2-diol, wodurch nach Trennung des Diastereomeren-Paares durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*2S,4S*)-**19c** in 49%iger und (*2R,4S*)-**19d** in 26%iger Ausbeute erhalten wurde.

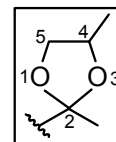


Schema 5-4

Die Verbindungen **19a–19d** wurden als farblose Öle isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

5.2 Bestimmung der absoluten Konfiguration der Isomere von 17–19 durch NMR-Experimente

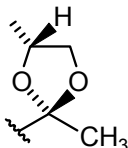
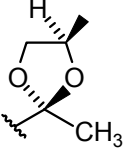
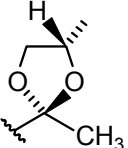
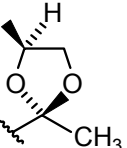
Die absoluten Konfigurationen der Isomere von 17–19 wurden durch $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Experimente ermittelt. Hierzu wurde die $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Wechselwirkung zwischen dem CH -Proton der $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe (4-Position des Dioxolan-Rings) und der CH_3 -Gruppe des $\text{CC}(\text{O})_2\text{CH}_3$ -Fragments (2-Position des Dioxolan-Rings) untersucht. Hier machte man sich die Tatsache zunutze, dass das verwendete Propan-1,2-diol jeweils enantiomerenrein eingesetzt wurde und somit die absolute Konfiguration der 4-Position des Acetals bekannt war.



*Nummerierungs-
schema des Acetals*

So konnte nach Trennung der jeweiligen Diastereomeren-Paare die absolute Konfiguration der 2-Position über $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Experimente der Reinsubstanzen bestimmt werden. Dabei gilt, dass die Wechselwirkung der dipolaren Kopplung, welche für ein Kreuzsignal entscheidend ist, mit r^{-6} (r = Abstand der betrachteten Protonen im Raum) abnimmt; was bedeutet, dass mit größerem Abstand die zu erwartenden Kreuzsignale schwächer ausfallen. Bei gleicher absoluter Konfiguration der beiden Stereozentren ($2R,4R$ bzw. $2S,4S$) erwartet man deshalb ein schwaches Kreuzsignal zwischen dem CH -Proton und der CH_3 -Gruppe, da hier die betrachteten Protonen im Raum einen Abstand von durchschnittlich $4.62 \text{ \AA}^{[4f]}$ besitzen und somit die dipolare Kopplung sehr klein ist. Bei entgegengesetzter absoluter Konfiguration der beiden Stereozentren ($2S,4R$ bzw. $2R,4S$) erwartet man dagegen ein stärkeres Kreuzsignal zwischen dem CH -Proton und der CH_3 -Gruppe, da hier die betrachteten Protonen im Raum einen Abstand von durchschnittlich nur $4.26 \text{ \AA}^{[4f]}$ besitzen und somit die dipolare Kopplung etwas größer ist (vgl. Tab. 5-1).

Tab. 5-1: Einfluss der relativen Konfigurationen auf die Wechselwirkung zwischen den CH - und CH_3 -Protonen der Isomere von **17–19**.

				
Konfiguration	$2R,4R$	$2S,4R$	$2S,4S$	$2R,4S$
Abstand ^[a]	4.602 Å	4.258 Å	4.637 Å	4.259 Å
Effekt	schwaches Kreuzsignal	starkes Kreuzsignal	schwaches Kreuzsignal	starkes Kreuzsignal

^[a] Die Abstände wurden den jeweiligen Kristallstrukturen von **4a–4d** entnommen,^[4f] da in dieser Arbeit keine Kristalle der Isomere von **17–19** erhalten wurden. Die Grundgerüste von **4a–4d**, **17a–17d**, **18a–18d** und **19a–19b** unterscheiden sich nur bezüglich der Si–X–Si-Einheit, weshalb hier ähnliche intramolekulare Abstände innerhalb des Dioxolan-Rings angenommen werden können wie für das Grundgerüst mit der Si–CH₂–CH₂–Si-Einheit (**4a–4d**).

Diese Aussagen werden durch Kristallstrukturanalysen von **4a–4d** gestützt,^[4f] da hier zusätzlich zu den ¹H,¹H-NOESY-Experimenten die absoluten Konfigurationen mit Hilfe der Kristallstrukturanalysen bestimmt werden konnten. Diese Vorgehensweise war allerdings im Fall der Isomere von **17–19** nicht möglich, da diese als Öle vorlagen. In den Abbildungen 5-1 bis 5-4 sind die Ergebnisse der ¹H,¹H-NOESY-Experimente exemplarisch für **19a–19d** dargestellt.

Aus den abgebildeten Teilspektren (Abb. 5-1 bis 5-4) geht einerseits die unterschiedliche Intensität der Kreuzsignale hervor, andererseits ist die Diastereomerenreinheit ebenfalls gut zu erkennen. So sind die Spektren von $(2R,4R)$ -**19a** und $(2S,4S)$ -**19c** bzw. von $(2S,4R)$ -**19b** und $(2R,4S)$ -**19d** identisch. Dahingegen unterscheiden sich die Spektren von $(2R,4R)$ -**19a** und $(2S,4R)$ -**19b** bzw. für $(2S,4S)$ -**19c** und $(2R,4S)$ -**19d** sowohl in den chemischen Verschiebungen als auch in den Aufspaltungsmustern der betrachteten Protonensignale. Aus einer Betrachtung der Kreuzsignale zwischen den Protonen der CH - und CH_3 -Gruppen geht hervor, dass sich für **19a** schwache Kreuzsignale ergeben, wohingegen **19b** vergleichsweise starke Kreuzsignale aufweist. Somit ergibt sich für **19a** entsprechend Tabelle 5-1 die absolute Konfiguration $2R,4R$, wohingegen **19b** die absolute Konfiguration $2S,4R$ besitzt. Analog wurde die Bestimmung der absoluten Konfiguration für **19c** und **19d** sowie für **17a–17d** und **18a–18d** durchgeführt.

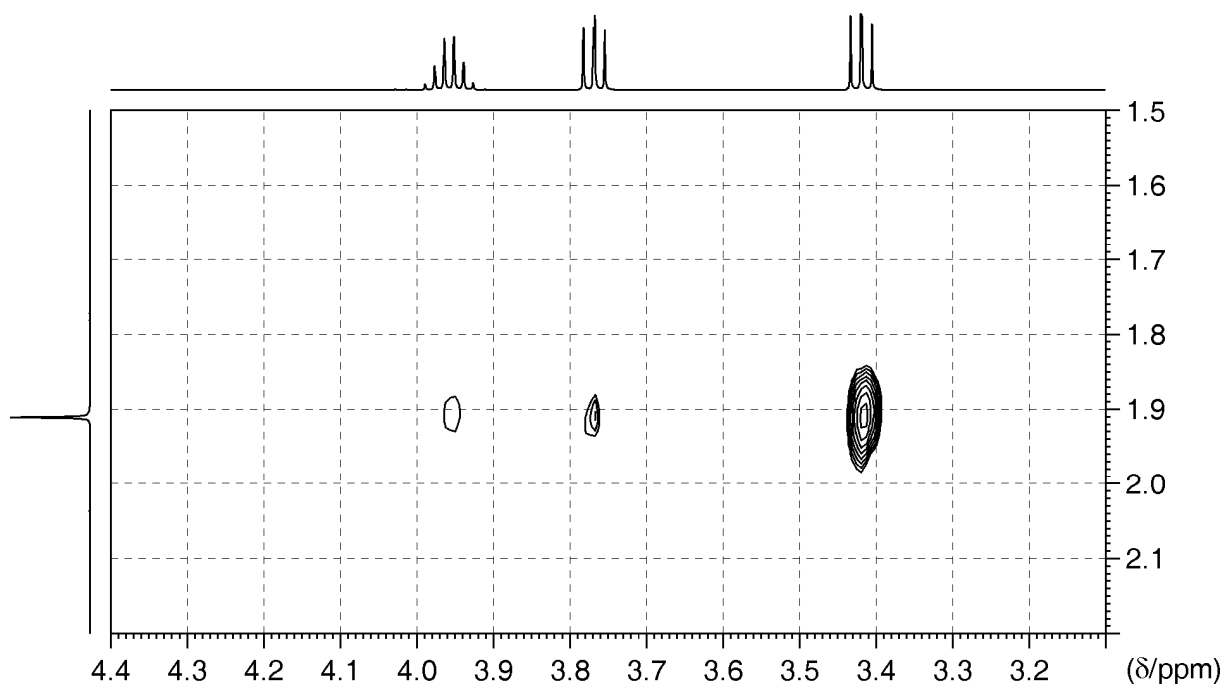


Abb. 5-1: Das $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Teilspektrum von $(2R,4R)$ -**19a** zeigt ein schwaches Kreuzsignal für die Kopplung zwischen den Protonen der CH - (3.96 ppm) und CH_3 -Gruppe (1.91 ppm).

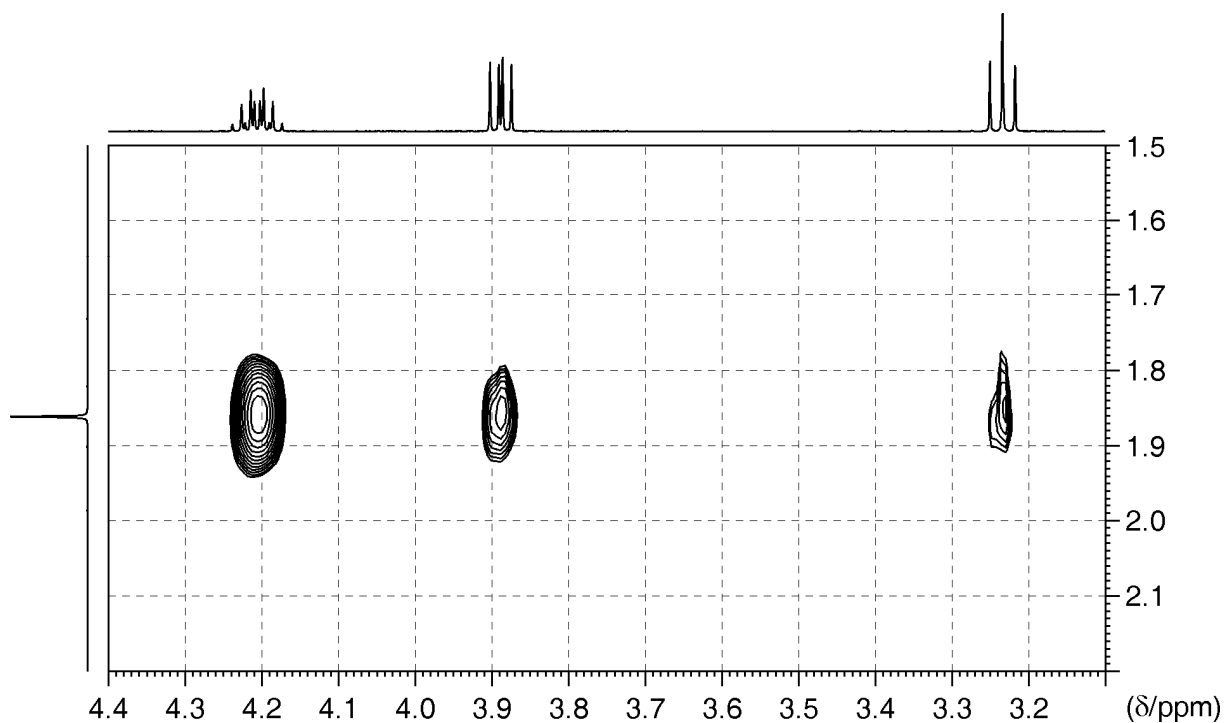


Abb. 5-2: Das $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Teilspektrum von $(2S,4R)$ -**19b** zeigt ein starkes Kreuzsignal für die Kopplung zwischen den Protonen der CH - (4.21 ppm) und CH_3 -Gruppe (1.86 ppm).

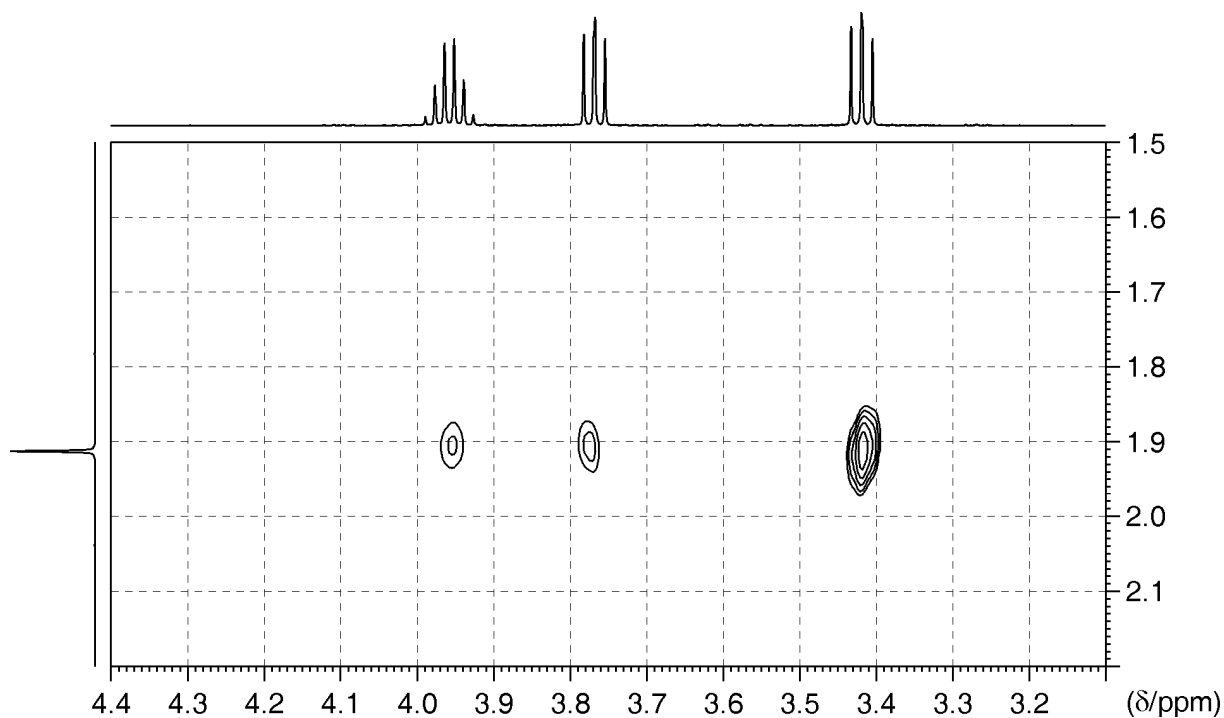


Abb. 5-3: Das ^1H , ^1H -NOESY-Teilspektrum von (2*S*,4*S*)-**19c** zeigt ein schwaches Kreuzsignal für die Kopplung zwischen den Protonen der *CH*- (3.96 ppm) und *CH*₃-Gruppe (1.91 ppm).

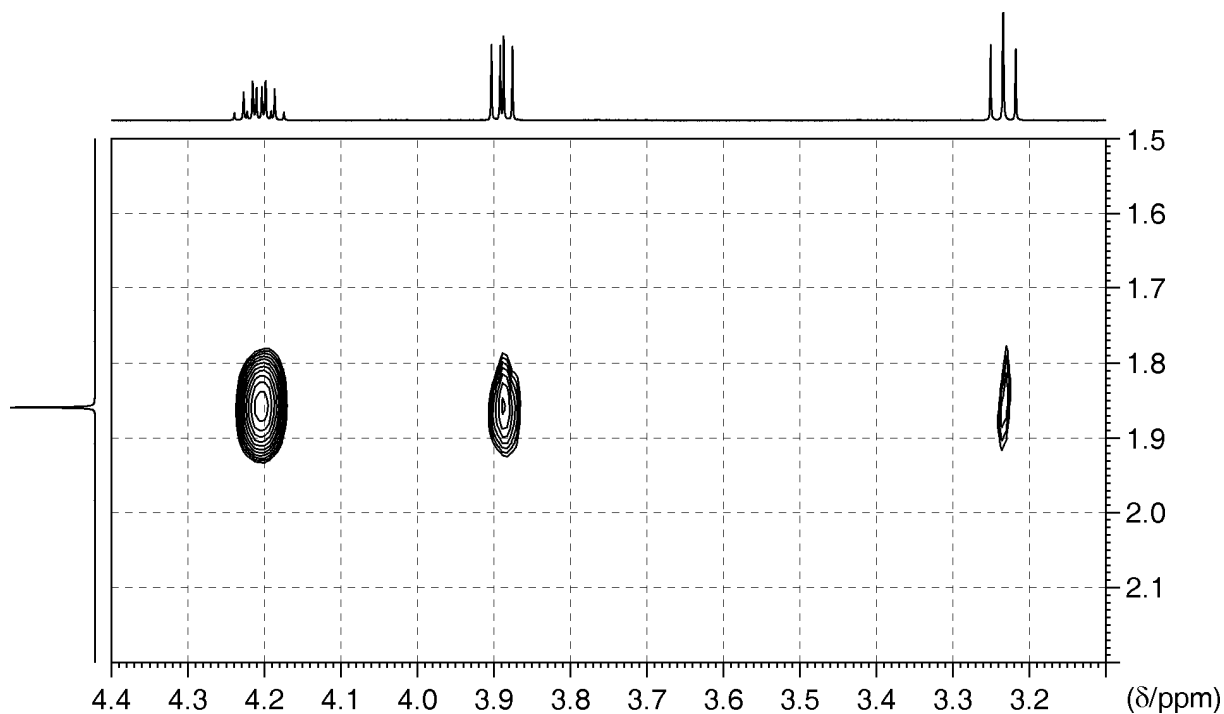
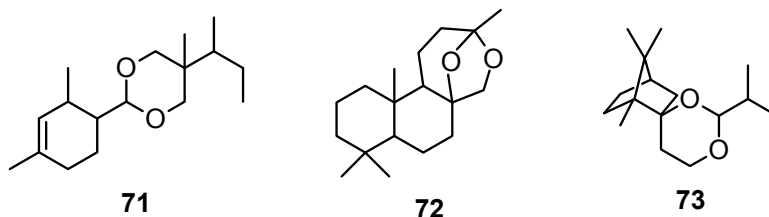


Abb. 5-4: Das ^1H , ^1H -NOESY-Teilspektrum von (2*R*,4*S*)-**19d** zeigt ein starkes Kreuzsignal für die Kopplung zwischen den Protonen der *CH*- (4.21 ppm) und *CH*₃-Gruppe (1.86 ppm).

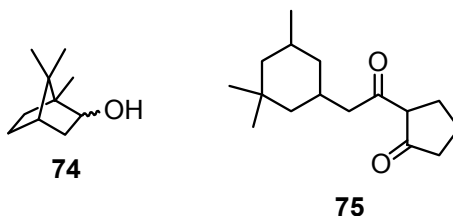
5.3 Olfaktorische Charakterisierung der Isomere von 17–19

Die olfaktorisch untersuchten Isomere von 17–19 gehören — mit Ausnahme von 19c — unabhängig von ihrer Stereochemie der Okoumal-Karanal-Familie an. Bekannte Vertreter der Okoumal-Karanal-Familie sind neben Okoumal (3) auch Karanal (71),^[29] Amberketal (72)^[30] und Belambre (73).^[31]

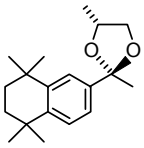
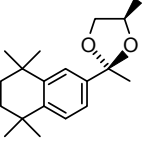
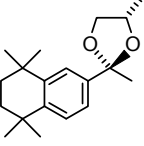
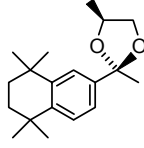
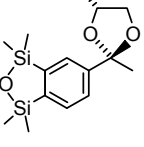
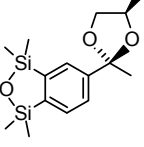
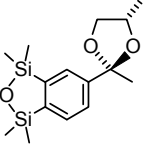
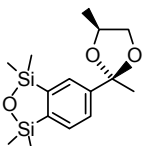


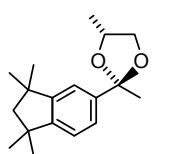
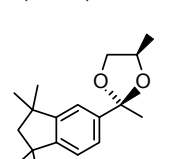
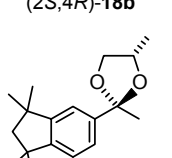
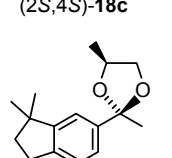
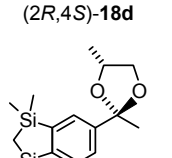
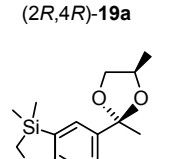
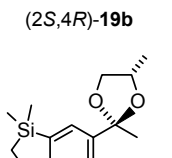
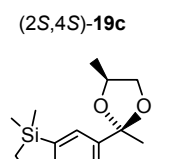
Aus Vergleichsgründen wurden in die olfaktorischen Untersuchungen der Isomere von 17–19 auch die Okoumal-Isomere 3a–3d mit einbezogen.^[4f] Die Geruchsbeschreibungen und Schwellenwerte der Verbindungen 3a–3d, 17a–17d, 18a–18d und 19a–19d sind in Tabelle 5-2 wiedergegeben.

Die geruchlichen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen sind, unabhängig von den Schwellenwerten, recht ähnlich, denn sie weisen alle einen ambraartigen Charakter auf, wie er typisch für die Okoumal-Karanal-Familie ist. Lediglich 19c besitzt keinerlei ambraartigen Geruch, sondern erinnert an nasses Moos und weist einen borneolartigen (74) Charakter mit holzig-erdigem Unterton auf. Hervorzuheben ist, dass 18a zwar einen ambraartigen Geruch aufweist, welcher allerdings von warmen animalischen Aspekten, in Richtung von 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetyl-cyclopentan-2-on (75), begleitet wird.



Tab. 5-2: Olfaktorische Eigenschaften von **3a–3d**, **17a–17d**, **18a–18d** und **19a–19d**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften ^[a]	Schwellenwert ^[a, b]
 (2R,4R)- 3a	Ausgesprochen starker, typisch ambraartiger Geruch der Okoumal-Karanal-Familie, mit holzigen Aspekten; eindeutig das stärkste Okoumal-Enantiomer auf dem Riechstreifen.	0.4
 (2S,4R)- 3b	Sehr schwach, ambraartig mit holzigen Facetten, die während des Duftablaufs schnell abnehmen.	12.5
 (2S,4S)- 3c	Schwach, ambraartig mit holzigen Facetten, etwas okoumalartig.	2.0
 (2R,4S)- 3d	Typischer ambraartiger Geruch der Okoumal-Karanal-Familie, mit holzigen Aspekten, signifikant stärker als 3c .	0.5
 (2R,4R)- 17a	Holzig-ambraartiger Geruch aus der Okoumal-Familie, mit einer Spur Karanal. Linear im Duftablauf, mit deutlichen süß-moschusartigen Untertönen.	1.8
 (2S,4R)- 17b	Sehr schwacher holzig-ambraartiger an Okoumal erinnernder Geruch. ^[c]	17
 (2S,4S)- 17c	Typisch linearer holzig-ambraartiger an Okoumal erinnernder Geruch, allerdings ziemlich schwach.	32
 (2R,4S)- 17d	Intensiver holzig-ambraartiger Okoumal-Geruch, mit einem etwas stechend, schwefelartigen Charakter. ^[d]	2.9

 (2R,4R)-18a	Holzig-ambraartiger Geruch mit warmen animalischen Aspekten in Richtung von 3,3,5-Trimethylcyclohexylacetylcyclopentan-2-on, und leicht grünen, herben Aspekten.	2.5
 (2S,4R)-18b	Schwach metallischer Geruch mit uncharakteristischen holzig-ambraartigen Aspekten.	18
 (2S,4S)-18c	Ziemlich schwacher holzig-ambraartiger Geruch mit einer pudrigen Tonalität und einem mineralischem Charakter, der an nasse Steine erinnert.	20
 (2R,4S)-18d	Holzig-ambraartiger Geruch von pudriger Tonalität.	1.5
 (2R,4R)-19a	Starker holzig-ambraartiger Geruch in Richtung Okoumal, mit schwachen Moschus-Facetten und einem etwas schweißigen Unterton.	0.5
 (2S,4R)-19b	Geruchlich ähnliche holzig-ambraartige Note in Richtung von Okoumal, allerdings klar schwächer als 19a.	3.1
 (2S,4S)-19c	Krautig-provenzalischer, borneol-artiger Geruch mit holzig-erdigem Charakter, erinnernd an nasses Moos und keineswegs ambraartig.	10
 (2R,4S)-19d	Trockener holzig-ambraartiger Geruch mit grün-harzigen Facetten, an Okoumal erinnernd.	1.0

^[a] Die olfaktorischen Untersuchungen der Verbindungen wurden durch Dr. P. Kraft, A. E. Alchenberger, K. Grman und D. Lelievre, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz, durchgeführt. ^[b] [ng l⁻¹ Luft]. ^[c] Verbindung **17b** enthielt eine Verunreinigung von ca. 3% von **17a**, die nicht entfernt werden konnte. Inwieweit diese die olfaktorischen Eigenschaften beeinflusst, konnte nicht bestimmt werden. ^[d] Verbindung **17d** enthielt eine Verunreinigung von ca. 5% **17c**, die nicht entfernt werden konnte. Inwieweit diese die olfaktorischen Eigenschaften beeinflusst, konnte nicht bestimmt werden.

Bei einem Vergleich der Schwellenwerte der Isomere von **17–19** fällt auf, dass der höchste Schwellenwert jeweils für die *like*-konfigurierten (*2S,4S*)-Enantiomeren gefunden wurde. Beispielsweise liegt der Schwellenwert für **17c** und **18c** bei 32 ng l^{-1} und 20 ng l^{-1} und liegt damit um den Faktor 80 höher als der Schwellenwert des olfaktorisch stärksten (*2R,4R*)-Enantiomers von Okoumal (**3a**, 0.4 ng l^{-1}). Aus Tabelle 5-2 geht zudem hervor, dass ein niedriger Schwellenwert mit der (*2R*)-Konfiguration der Enantiomere einhergeht, während die (*2S*)-Konfiguration sowohl einen relativ hohen Schwellenwert als auch unspezifische geruchliche Profile impliziert. Von den Isomeren von **17–19** besitzt **19a** (0.5 ng l^{-1}) den niedrigsten Schwellenwert; der zweitniedrigste Schwellenwert wurde für **19d** (1.0 ng l^{-1}) gefunden, welche beide eine Si–CH₂–Si-Einheit besitzen.

Die Si–O–Si-Einheit (**17a–17d**) führt zwar zu keiner Verbesserung der olfaktorischen Eigenschaften, allerdings ist erwähnenswert, dass das Vorhandensein einer Si–O–Si-Einheit nicht zum vollständigen Verlust des für diese Stoffklasse typischen ambraartigen Geruchs führt, wie dies für die Substanzklasse der moschusartigen Riechstoffe der Fall ist (vgl. Kap. 4.3). Jedoch liegen die Schwellenwerte der Verbindungen **17a–17d** (Si–O–Si) im Vergleich zu den entsprechenden Analoga mit Si–CH₂–Si- (**19a–19d**) und C–CH₂–C- (**18a–18d**) Einheiten in höheren Bereichen; ebenso sind die geruchlichen Eigenschaften weniger charakteristisch.

Bei einem direkten Vergleich der Verbindungen mit einer Si–CH₂–Si-Einheit (**19a–19d**) mit den entsprechenden Kohlenstoff-Analoga mit einer C–CH₂–C-Einheit (**18a–18d**) fällt auf, dass die Schwellenwerte der siliciumhaltigen Verbindungen niedriger sind als diejenigen der entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen. Als Erklärung hierfür könnten Erkenntnisse aus erst kürzlich veröffentlichten Ergebnissen unserer Arbeitsgruppe herangezogen werden.^[2q] Aus Kristallstrukturanalysen und theoretischen Berechnungen geht hervor, dass sich durch die Einführung einer Si–CH₂–Si-Einheit anstelle einer C–CH₂–CH₂–C-Einheit (Ringverkleinerung von 6 auf 5) bei einer Überlagerung der entsprechenden Molekülgerüste eine ähnliche Größe der Grundgerüste ergibt (1,1,4,4-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen vs. 1,1,3,3,-Tetramethyl-1,3-disilaindan). Dieser Effekt ist auf eine Verlängerung der Bindungslängen beim Übergang von einer C–C-Bindung zu einer Si–C-Bindung zurückzuführen. Dies könnte ein Grund sein, warum die olfaktorischen Eigenschaften der Verbindungen **19a–19d** eher denen von Okoumal (**3a–3d**) ähneln und nicht so sehr den analogen Kohlenstoff-Verbindungen **18a–18d** entsprechen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass der ambraartige Geruch im starken Maß von der absoluten Konfiguration des Dioxolan-Rings abhängt. Im direkten Vergleich der Indan-Systeme (C-CH₂-C-Einheit, **18a–18d**) mit den analogen 1,3-Disilaindan-Systemen (Si-CH₂-Si-Einheit, **19a–19b**) zeigen die siliciumhaltigen Verbindungen sowohl niedrigere Schwellenwerte als auch bessere geruchliche Eigenschaften. Damit ergibt sich folgende El-X-El-abhängige Reihenfolge des ambraartigen Geruchs einerseits und des Schwellenwerts andererseits,



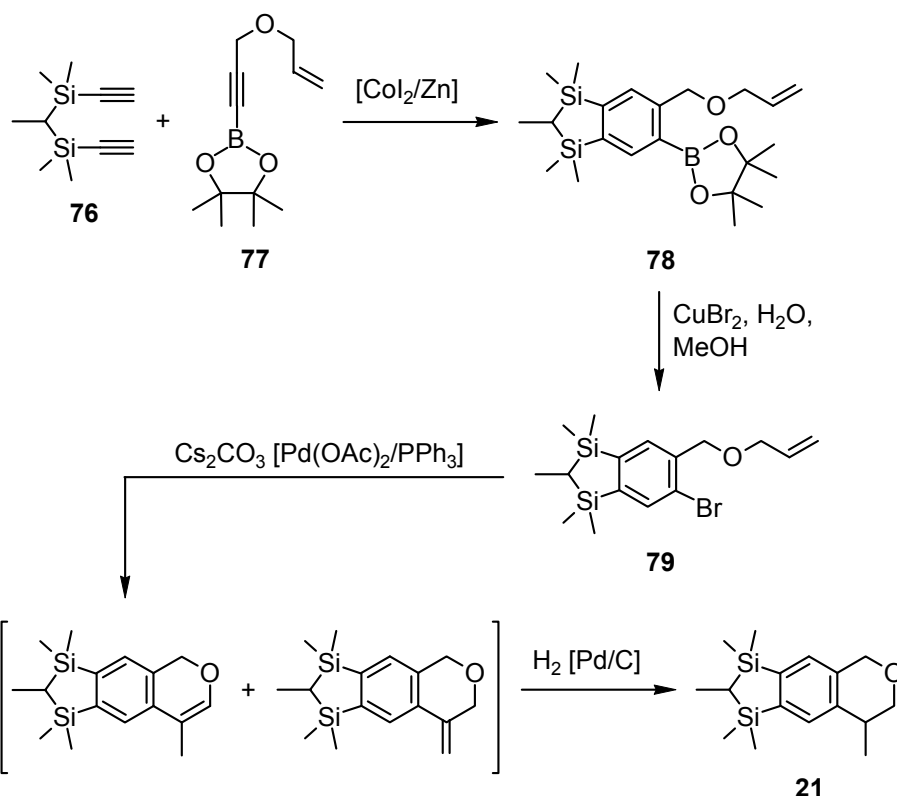
mit den intensivsten Ambra-Riechstoffen innerhalb der betrachteten Gruppe für diejenigen Verbindungen mit einer Si-CH₂-Si-Einheit, wobei die olfaktorischen Eigenschaften dieser Riechstoffe (**19a–19d**) außerdem der Leitstruktur Okoumal (**3a–3d**) am stärksten ähneln.

6 Derivate des Moschus-Riechstoffs Galaxolide

6.1 Synthesen

6.1.1 Darstellung von Disila-galaxolide (21)

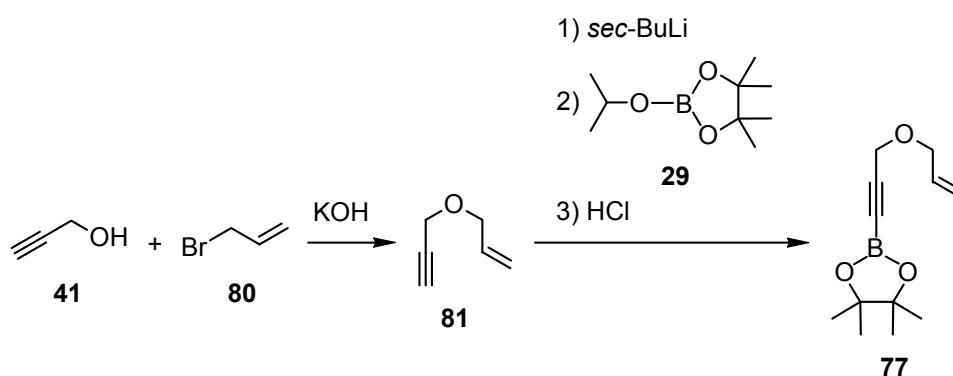
Die Darstellung von 4,6,6,7,8,8-Hexamethyl-6,8-disila-1,3,4,6,7,8-hexahydrocyclopenta-[g]isochromen (Disila-galaxolide, **21**) erfolgte in einer vierstufigen Synthese gemäß Schema 6-1, beginnend mit einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition des siliciumhaltigen Dialkyls 1,1-Bis(ethinyldimethylsilyl)ethan (**76**) und des borhaltigen Monoalkyls 2-[3-(Allyloxy)-1-propin-1-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**77**), wodurch das Cyclisierungsprodukt *rac*-4,4,5,5-Tetramethyl-2-{5-[(allyloxy)methyl]-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,3-disilaindan-6-yl}-1,3,2-dioxaborolan (**78**) in 34% Ausbeute erhalten wurde. Durch Umsetzung von **78** mit Kupfer(II)bromid konnte die bromhaltige Zwischenstufe *rac*-5-[(Allyloxy)methyl]-6-bromo-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,3-disilaindan (**79**) in 72%iger Ausbeute isoliert werden.^[32] Im nächsten Schritt wurde **79** zunächst in einer palladiumkatalysierten intramolekularen Heck-Reaktion cyclisiert.^[33]



Schema 6-1

Anschließend wurde die olefinische Doppelbindung der Cyclisierungsprodukte (welche nicht rein isoliert wurden) unter Katalyse von Palladium/Aktivkohle mit Wasserstoff hydriert und so die Zielverbindung **21** in 41%iger Ausbeute erhalten.^[18] Eine Auftrennung der entstandenen Diastereomeren-Paare erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht, soll aber in zukünftigen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe versucht werden.

Die Darstellung des Monoalkins **77** erfolgte in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 6-2 durch Umsetzung von 2-Propin-1-ol (**41**) mit Allylbromid (**80**) unter Basenkatalyse entsprechend Lit. [34], wodurch nach aufwendiger Destillation an einer Drehbandkolonne 2-Allyl(propin-1-yl)ether (**81**) in 62%iger Ausbeute erhalten wurde (für den nachfolgenden Schritt war es wichtig, das Edukt **41** vollständig von **81** abzutrennen, um eine Nebenreaktion des verwendeten *sec*-Butyllithiums mit der freien Alkoholfunktion von **41** zu vermeiden). Im Folgeschritt wurde in Anlehnung an Lit. [35] nach Lithiierung von **81** mit *sec*-Butyllithium gefolgt von der Umsetzung mit **29** und anschließender Aufarbeitung mit etherischer Chlorwasserstoff-Lösung das Monoalkin **77** in 46%iger Ausbeute erhalten.

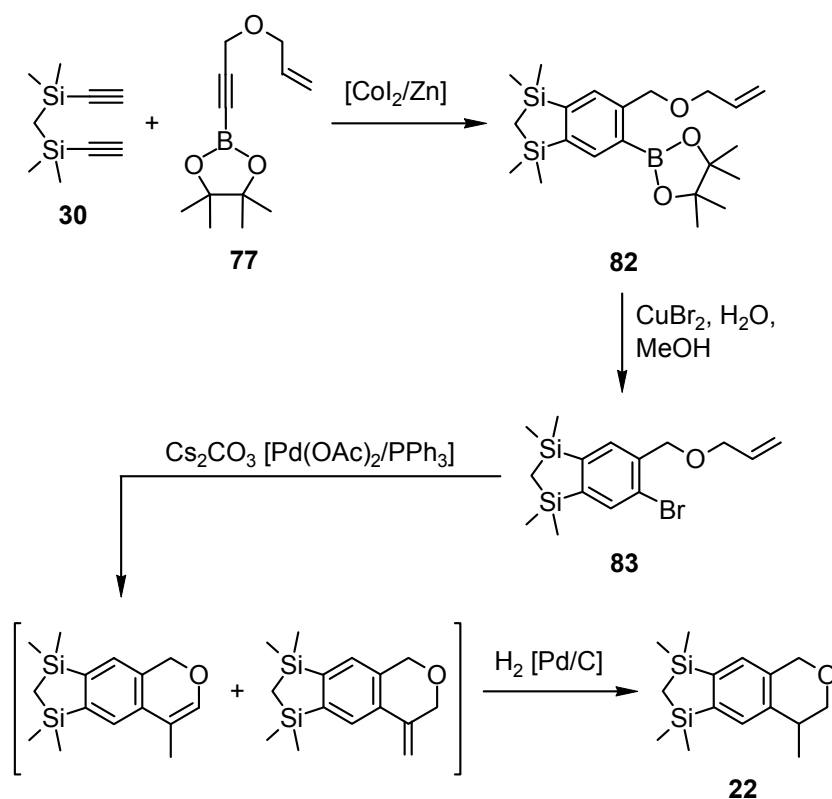


Schema 6-2

Die Verbindungen **21**, **77–79** und **81** wurden als farblose Öle (**21**, **78** und **79**) bzw. als farblose Flüssigkeiten (**77** und **81**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (**21**, **79**: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; **77**: ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR; **78**: ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; **81**: ^1H -, ^{13}C -NMR) charakterisiert.

6.1.2 Darstellung von *rac*-6,6,8,8-Pentamethyl-6,8-disila-1,3,4,6,7,8-hexahydro-cyclopenta[*g*]isochromen (**22**)

Die Darstellung von **22** erfolgte gemäß Schema 6-3 beginnend mit einer cobaltkatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition des siliciumhaltigen Dialkins **30** und des borhaltigen Monoalkins **77**, wodurch das Cyclisierungsprodukt 4,4,5,5-Tetramethyl-2-{5-[(allyloxy)methyl]-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan-6-yl}-1,3,2-dioxaborolan (**82**) in 30% Ausbeute erhalten wurde. Die bromhaltige Zwischenstufe 5-[(Allyloxy)methyl]-6-bromo-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan (**83**) wurde durch Umsetzung von **82** mit Kupfer(II)bromid in 56%iger Ausbeute gewonnen.^[32] Im nächsten Schritt wurde **83** zunächst in einer palladiumkatalysierten intramolekularen Heck-Reaktion cyclisiert.^[33] Anschließend wurde die olefinische Doppelbindung der Cyclisierungsprodukte (welche nicht rein isoliert wurden) unter Katalyse von Palladium/Aktivkohle mit Wasserstoff hydriert und so die Zielverbindung **22** in 51%iger Ausbeute erhalten. Eine Auftrennung der entstandenen Enantiomeren erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht, soll aber in zukünftigen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe versucht werden.



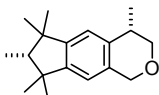
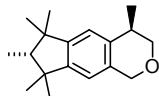
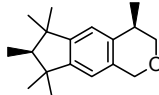
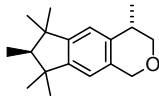
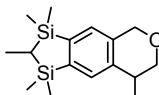
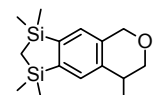
Schema 6-3

Die Verbindungen **22**, **82** und **83** wurden als farbloser Feststoff (**22**) bzw. als farblose Öle (**82** und **83**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (**22**, **83**: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; **82**: ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR) charakterisiert.

6.2 Olfaktorische Charakterisierung der Verbindungen 21 und 22

Galaxolide (**20**) wird seit seiner Entdeckung 1967 von Heeringa und Beets in der Parfümindustrie weltweit eingesetzt, wobei zunächst eine Mischung der vier Enantiomere zur Anwendung kam. Erst 1999 konnte gezeigt werden, dass für den intensiven Moschusgeruch von Galaxolide (**20**) lediglich zwei Enantiomere verantwortlich sind (**20a** und **20d**).^[7] Zur vergleichenden olfaktorischen Analyse von **21** und **22** wurden deshalb alle vier Enantiomere von Galaxolide (**20a–20d**) mit einbezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 festgehalten.

Tab. 6-1: Olfaktorische Eigenschaften von **20a–20d**, **21** und **22**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften ^[a]	Schwellenwert ^[a,b]
 (4 <i>S</i> ,7 <i>R</i>)- 20a	Typischer, sehr angenehmer und ausgeprägter Moschus-Geruch.	0.63
 (4 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)- 20b	Sehr schwacher Geruch von hauptsächlich fruchtiger Prägung.	440
 (4 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)- 20c	Schwach moschusartig, aber uncharakteristisch.	130
 (4 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)- 20d	Moschusartig, allerdings mit trockenen Aspekten; auf dem Riechstreifen nur etwas schwächer als 20a .	1.0
 21	Pudriger Moschus-Geruch von einer etwas fettig-wachsigen Tonalität, mit floral-grünen, wässrigen Nuancen und leicht fruchtigen Facetten in die Richtung von roten Früchten. Im Vergleich zu Galaxolide selbst weniger pudriert und weniger diffusiv auf dem Riechstreifen.	0.40
 22	Moschusartiger, trocken pudriger Geruch in Richtung von Galaxolide, mit metallischen und ambraartigen Facetten.	14.4

^[a] Die olfaktorischen Untersuchungen der Verbindungen wurden durch Dr. P. Kraft, A. E. Alchenberger, K. Grman und D. Lelievre, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz, durchgeführt. ^[b] [ng l⁻¹ Luft].

Die olfaktorische Charakterisierung zeigte, dass die beiden siliciumhaltigen Verbindungen **21** und **22** der Klasse der moschusartigen Riechstoffe angehören. So geht aus Tabelle 6-1 hervor, dass die Disila-Substitution von Galaxolide (**20** → **21**) zu einem Moschus-Riechstoff führt, der sowohl bezüglich des geruchlichen Charakters als auch bezüglich des Schwellenwerts ähnliche Eigenschaften aufweist wie die analoge Kohlenstoff-Verbindung (**20a**, 0.63 ng l⁻¹; **21**, 0.40 ng l⁻¹). Im Gegensatz zu der klaren Moschus-Note von **20** wird der Moschus-Geruch von **21** allerdings von einigen geruchlichen Nuancen begleitet und weist fruchtige Facetten auf. Der formale Austausch der C–CHMe–C-Einheit durch eine Si–CH₂–Si-Einheit (**20** → **22**) führt zwar zu einem Anstieg des Schwellenwerts um einen Faktor von nahezu 25 (**20a**, 0.63 ng l⁻¹; **22**, 14.4 ng l⁻¹), jedoch bleibt die Moschus-Note erhalten. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den geruchlichen Eigenschaften, die für Strukturen abgeleitet von dem Moschus-Riechstoff Phantolide beobachtet wurden (vgl. Kap. 4.3). So führte die Einführung einer Si–CH₂–Si-Einheit hier zu einem vollständigen Verlust der Moschus-Note.

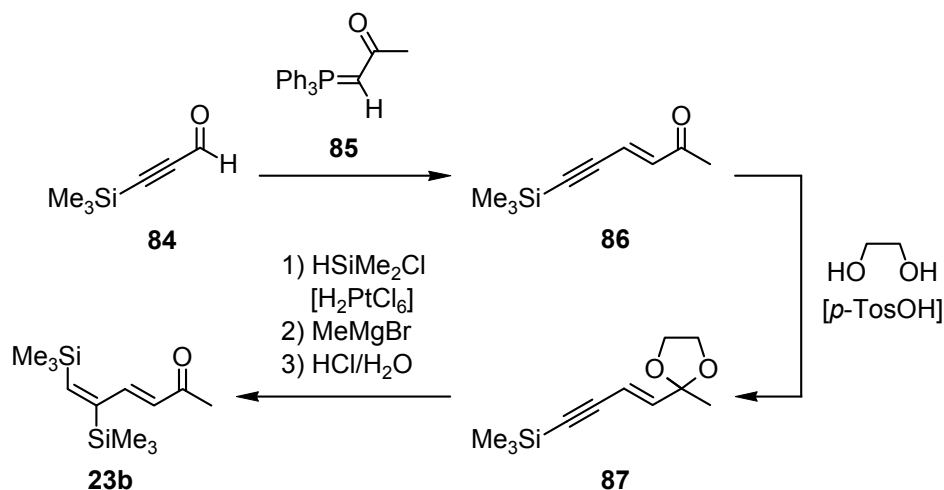
Aus den sehr unterschiedlichen Schwellenwerten der vier Galaxolide-Isomere (**20a–20d**) geht hervor, dass die geruchlich starken Isomere eine (4*S*)-Konfiguration besitzen. Um Aussagen über den Einfluss der Konfiguration der beiden Stereozentren von Disila-galaxolide (**21**) treffen zu können, müssen die vier Stereoisomere von **21** enantiomeren- und diastereomerenrein dargestellt werden, was allerdings nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit war.

In weiterführenden Untersuchungen wäre es außerdem von Interesse, die C–CHMe–C-Einheit von Galaxolide (**20**) formal durch eine Si–X–Si-Einheit (mit X = C=CH₂) zu substituieren und den Einfluss dieses veränderten Grundgerüsts auf die olfaktorischen Eigenschaften zu untersuchen, da ähnliche Verbindungen mit diesem Grundgerüst abgeleitet von dem Moschus-Riechstoff Phantolide die stärksten Moschus-Noten hervorbrachten (vgl. Kap. 4.3).

7 Derivat eines acyclischen Moschus-Riechstoffs

7.1 Synthese von (3E,5E)-5,6-Bis-(trimethylsilyl)-3,5-hexadien-2-on (23b)

Die Zielverbindung **23b** wurde ausgehend von 3-(Trimethylsilyl)-2-propinal (**84**) in einer fünfstufigen Synthese gemäß Schema 7-1 dargestellt. Beginnend mit einer Wittig-Reaktion in Anlehnung an Lit. [36] wurde durch Umsetzung von **84** mit 1-(Triphenylphosphoranyliden)-aceton (**85**) zunächst (3E)-6-(Trimethylsilyl)-3-hexen-5-in-2-on (**86**) in 76%iger Ausbeute dargestellt. Im Anschluss daran wurde die Acylfunktion durch ein Vollacetal geschützt, indem **86** unter Säurekatalyse mit Ethan-1,2-diol umgesetzt wurde, wodurch Trimethyl[(3E)-4-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-3-buten-1-in-1-yl]silan (**87**) in einer Ausbeute von 82% erhalten wurde. Im nächsten Reaktionsschritt wurde in einer Eintopfsynthese zunächst die Dreifachbindung von **87** durch Umsetzung mit Dichlor(methyl)silan platinkatalysiert hydrosilyliert,^[37] das resultierende Dichlorsilan durch Umsetzung mit einem Überschuss an Methylmagnesiumbromid erschöpfend methyliert und zum Schluss das Vollacetal unter Verwendung von Salzsäure wieder gespalten, wodurch die Zielverbindung **23b** in 31%iger Ausbeute erhalten wurde.



Schema 7-1

Die Verbindungen **23b**, **86** und **87** wurden als farbloser kristalliner Feststoff (**23b**) bzw. als farblose Öle (**86** und **87**) isoliert und mittels Elementaranalyse (C, H) und NMR-Spektroskopie (¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR) charakterisiert. Die Konfiguration der beiden Doppelbindungen von **23b** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse sichergestellt. Für eine

Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Die Molekülstruktur von **23b** im Kristall ist in Abbildung 7-1 gezeigt.

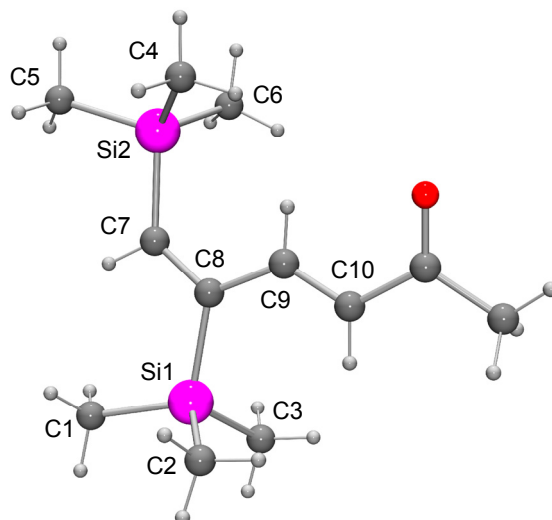
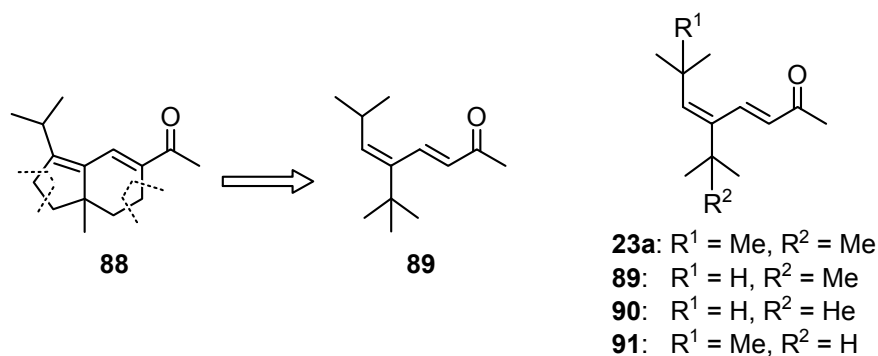


Abb. 7-1: Struktur von **23b** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas ausgewählter Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°]: Si1–C1 1.8734(13), Si1–C2 1.8726(14), Si1–C3 1.8758(13), Si1–C8 1.9038(11), Si2–C4 1.8764(13), Si2–C5 1.8780(16), Si2–C6 1.8672(17), Si2–C7 1.8904(12), C7–C8 1.3615(16), C8–C9 1.4707(15), C9–C10 1.3400(16); Si1–C8–C7 120.39(8), Si1–C8–C9 120.48(8), Si2–C7–C8 130.22(9), C7–C8–C9 119.12(10), C8–C9–C10 127.62(10); Si1–C8–C7–Si2 –177.01(7), Si1–C8–C9–C10 6.80(17), Si2–C7–C8–C9 3.93(17).

7.2 Olfaktorische Charakterisierung von Verbindung **23b**

Im Jahr 2002 entdeckten Józef Kula et al. einen neuen ungewöhnlichen bicyclischen Moschus-Riechstoff (**88**),^[38] der durch seinen starken, leicht trockenen Moschus-Geruch besticht und einen Schwellenwert von nur 1.0 ng l⁻¹ aufweist. Ausgehend von der Grundstruktur **88** wurden in den kommenden Jahren von Givaudan Schweiz AG verschiedene *sec*-Derivate entwickelt, wie beispielsweise **23a** und **89–91** (Variation der Substituenten an C-5 und C-6, Schema 7-2), und diese hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht.^[9]



Schema 7-2

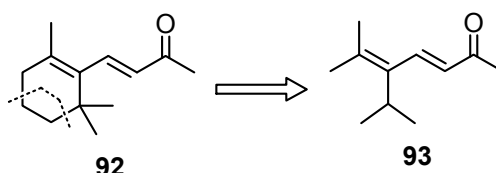
Aus Gründen der Vollständigkeit und zur besseren Vergleichbarkeit wurden deshalb zusätzlich zu dem Kohlenstoff-Analogen **23a** auch die Verbindungen **89–91** in die vergleichende olfaktorische Analyse von **23b** mit einbezogen.^[9] Die olfaktorischen Eigenschaften sind in Tabelle 7-1 festgehalten.

 Tab. 7-1: Olfaktorische Eigenschaften von **23a**, **23b** und **89–91**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften ^[a]	Schwellenwert ^[a,b]
 23a	Süßer veilchenartiger Moschus-Geruch mit einem holzigen Charakter.	0.54
 23b	Wachsartiger, pudriger Moschus-Geruch mit einigen fruchtig-floralen Facetten und einer schwachen tonartigen Nuance.	196
 89	Holzlig, moschusartig mit einem klaren Jonon-Charakter.	0.66
 90	Holzlig fruchtiger Geruch mit etwas erdigen Aspekten.	251
 91	Floral-fruchtiger Geruch, mit einem klaren Jonon-Charakter.	12.5

^[a] Die olfaktorischen Untersuchungen der Verbindungen wurden durch Dr. P. Kraft, A. E. Alchenberger, K. Grman und D. Lelievre, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz, durchgeführt. ^[b] [ng l⁻¹ Luft].

Einige der in Tabelle 7-1 aufgeführten Moschus-Riechstoffe weisen Jonon-Noten auf, was durch das Vorhandensein eines (*E*)-Hexa-3,5-dien-2-on-Rückgrats innerhalb der hier besprochenene Klasse von Verbindungen zu erklären ist. Dieses Rückgrat ist auch in einigen 1962 von Setanj et al. beschriebenen von β -Jonon (**92**) abgeleiteten *seco*-Strukturen wiederzufinden,^[39] wie beispielsweise **93** (Schema 7-3).



Schema 7-3

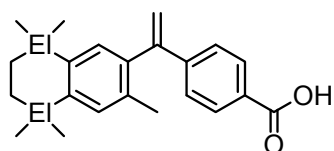
Zudem geht aus Tabelle 7-1 hervor, dass bereits kleinste Veränderungen der Struktur von **23a** zu gravierenden Veränderungen der olfaktorischen Eigenschaften führen. So besitzt **90** einen Schwellenwert, der um einen Faktor 460 über dem von **23a** liegt (**23a**: 0.54 ng l⁻¹; **90**: 251 ng l⁻¹), obwohl lediglich die beiden *tert*-Butyl-Gruppen (C-5 und C-6) gegen *iso*-Propyl-Gruppen ausgetauscht wurden. Die Einführung von zwei Silicium-Atomen (**23b**) in C-5- und C-6-Position von **23a** hat einen dramatischen Anstieg des Schwellenwerts um den Faktor 360 zur Folge, wohingegen der Moschus-Geruch erhalten bleibt (**23a**: 0.54 ng l⁻¹; **23b**: 196 ng l⁻¹). Außerdem besitzt **23b** einige fruchtig-florale Facetten, welche in Richtung von **91** gehen.

8 Zusammenfassung

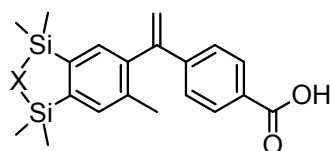
Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von siliciumhaltigen Derivaten des Retinoid-Agonisten Bexarotene und berichtet in diesem Zusammenhang über die Darstellung von neuen siliciumhaltigen Synthesebausteinen. Außerdem wurden siliciumhaltige Derivate der bekannten Riechstoffe Phantolide, Okoumal, Galaxolide und (3*E*,5*E*)-5-*tert*-Butyl-7,7-dimethylocta-3,5-dien-2-on synthetisiert und hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht. Die Charakterisierung der Zielverbindungen sowie aller auftretenden Zwischenstufen erfolgte durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si) und Elementaranalyse. Zusätzlich konnte in einigen Fällen eine strukturelle Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse realisiert werden.

Derivate des Retinoid-Agonisten Disila-bexarotene

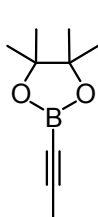
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen **7** und **8** synthetisiert, welche sich von den Retinoid-Agonisten Bexarotene (**1a**) und Disila-bexarotene (**1b**) ableiten. Die Synthese der bisher unbekanntten Verbindung **7** wurde über die Zwischenstufen **26** und **28** realisiert. Außerdem wurde im Rahmen dieser Synthese die literaturbekannte Borverbindung **25** auf einem neuen Weg dargestellt. Die bereits in unserer Arbeitsgruppe auf einem anderen Weg dargestellte Verbindung **8** wurde auf einem neuen Syntheseweg über die bisher unbekanntten Zwischenstufen **31** und **32** synthetisiert. Die Verbindungen **26**, **28** und **31** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.



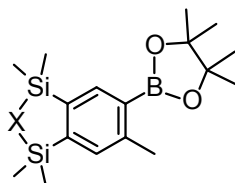
1a: Et = C
1b: Et = Si



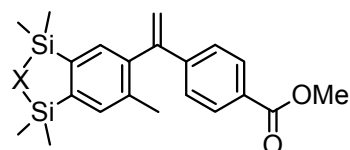
7: X = O
8: X = CH₂



25

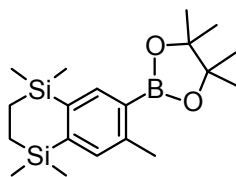


26: X = O
31: X = CH₂



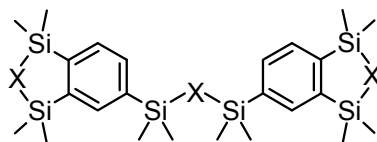
28: X = O
32: X = CH₂

Für die Synthese von **7** und **8** stellte der Aufbau des 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-Grundgerüsts durch eine [2+2+2]-Cycloaddition den Schlüsselschritt dar, der durch den Einsatz eines neuen Katalysatorsystems, bestehend aus Cobalt(II)iodid und Zinkpulver in Acetonitril, optimiert werden konnte. Dieses neue Katalysatorsystem wurde ebenfalls zur Optimierung der Synthese von Disila-bexarotene (**1b**) eingesetzt, wobei die Synthese der bekannten Zwischenstufe **33** bezüglich der Durchführung und der Ausbeute verbessert werden konnte. Verbindung **33** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



33

Die bei den oben genannten [2+2+2]-Cycloadditionen auftretenden Nebenprodukte **35–37**, entstanden aus einer [2+2+2]-Cycloaddition dreier Moleküle der verwendeten Diene, wurden erstmalig direkt synthetisiert und charakterisiert.



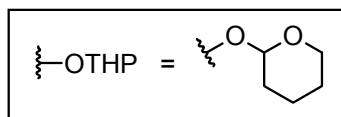
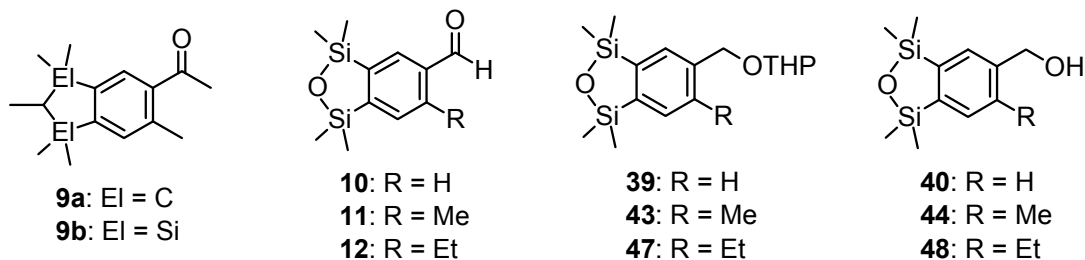
35: X = O

36: X = CH₂

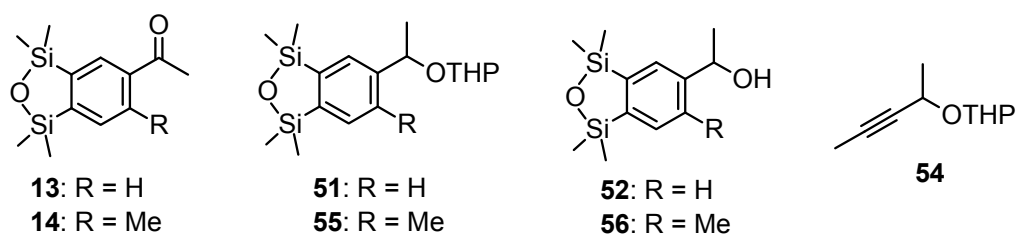
37: X = CH₂CH₂

Derivate des Moschus-Riechstoffs Disila-phantolide

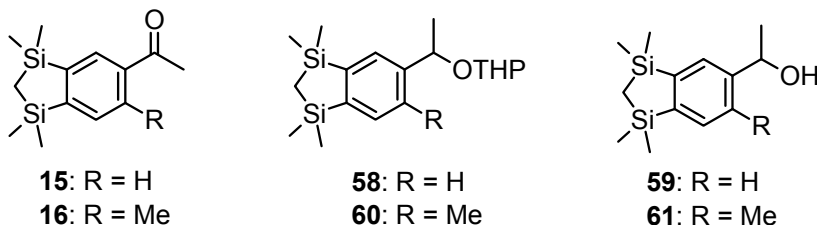
Die von den Moschus-Riechstoffen Phantolide (**9a**) und Disila-phantolide (**9b**) abzuleitenden siliciumhaltigen Derivate **10–12**, wurden in mehrstufigen Synthesen über die jeweiligen Zwischenstufen **39**, **43** und **47** sowie **40**, **44** und **48** dargestellt. Die Verbindungen **10–12** konnten zudem durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden.



Des Weiteren konnten die strukturell verwandten Verbindungen **13** und **14** über die jeweiligen Zwischenstufen **51** und **55** sowie **52** und **56** erstmalig dargestellt werden. Das bisher unbekannte Monoalkin **54** wurde im Zuge dieser Syntheseroute erstmals synthetisiert und charakterisiert. Die Identität der Verbindungen **13** und **14** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt werden.



Zusätzlich wurden die strukturell ähnlichen Verbindungen **15** und **16** über die THP-geschützten Alkohole **58** und **60** sowie über die Alkohole **59** und **61** erstmals dargestellt. Die Verbindungen **16** und **61** konnten durch Einkristall-Röntgen-strukturanalyse charakterisiert werden.

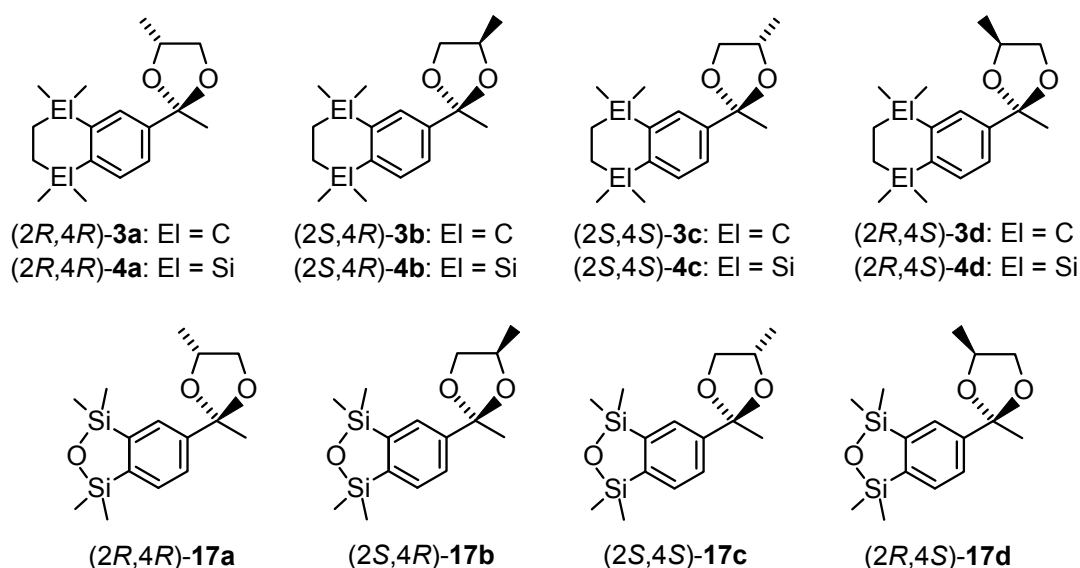


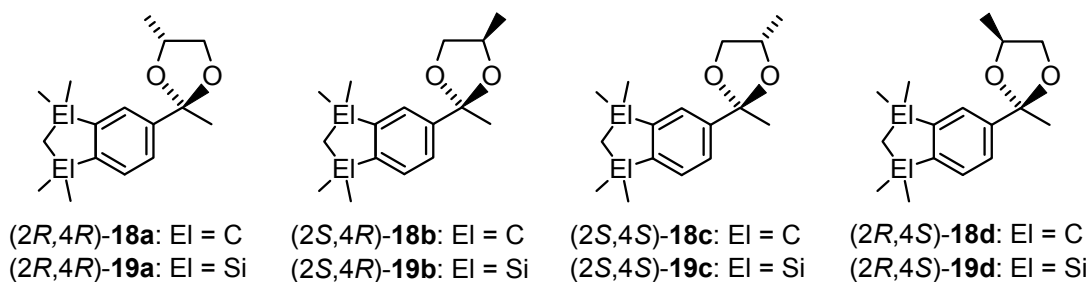
Bei der olfaktorischen Charakterisierung der Disila-phantolide-Derivate **10–16** stellte sich heraus, dass die Einführung einer Si–X–Si-Einheit mit X = O bzw. X = CH₂ anstelle von X = CHMe den Verlust jeglichen für diese Substanzklasse typischen Moschus-Geruchs zur Folge hat.

Quantenchemische Studien zeigen, dass vor allem die unterschiedlichen Si–X–Si-Einheiten das elektrostatische Potential von **13–16** beeinflussen und so einen starken Einfluss auf die olfaktorischen Eigenschaften ausüben.

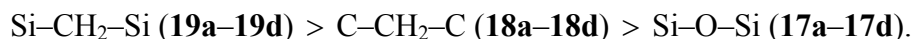
Derivate der Ambra-Riechstoffe Okoumal und Disila-okoumal

Im Rahmen von Struktur-Geruchs-Analysen wurden die von den Ambra-Riechstoffen Okoumal (**3a–3d**) und Disila-okoumal (**4a–4d**) abzuleitenden Derivate **17a–17d**, **18a–18d** und **19a–19d** synthetisiert



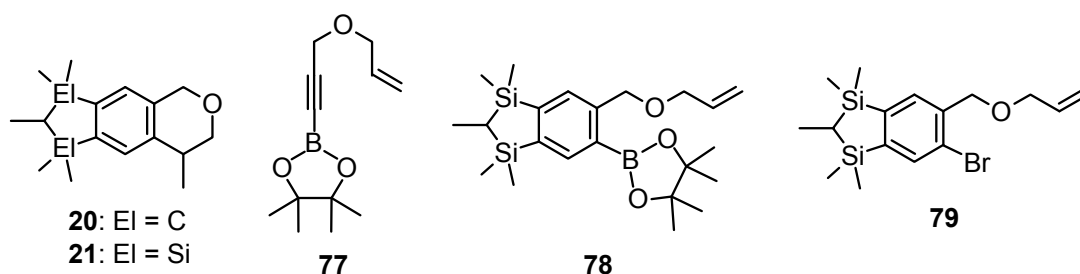


Die bei der Synthese entstandenen Diastereomerenpaare wurden jeweils getrennt und die vier erhaltenden Stereoisomere anschließend einzeln olfaktorisch untersucht. Die absoluten Konfigurationen wurde jeweils mit ^1H , ^1H -NOESY-Experimenten bestimmt. Alle oben genannten Verbindungen gehören geruchlich der Okoumal-Karanal-Familie an und besitzen einen ambraartigen Geruch. Dieser hängt allerdings in starkem Maß von der Stereochemie am Kohlenstoff-Atom C-2 des Dioxolan-Rings ab. Bemerkenswert ist, dass im Falle der ambraartigen Riechstoffe der Einbau einer Si–O–Si-Einheit (**17a–17d**) nicht zum Verlust des typischen Geruchs führt, wie dies für die Substanzklasse der moschusartigen Riechstoffe der Fall war. Damit ergibt sich folgende El–X–El-abhängige Reihenfolge des ambraartigen Geruchs einerseits und des Schwellenwerts andererseits:

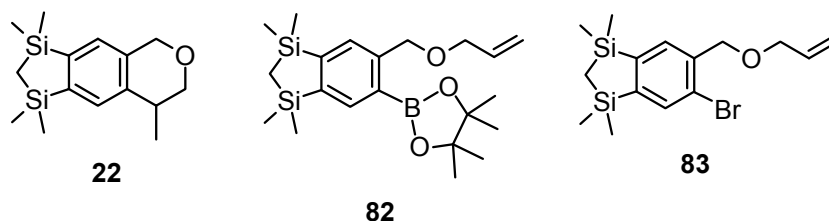


Derivate des Moschus-Riechstoffs Galaxolide

Im Zusammenhang mit der erstmaligen Synthese von Disila-galaxolide (**21**), einem Sila-Analogon des Moschus-Riechstoffs Galaxolide (**20**), wurden auch die Zwischenstufen **78** und **79** erstmalig synthetisiert; für das literaturbekannte borhaltige Monoalkin **77** wurde eine reproduzierbare Synthesevorschrift entwickelt.



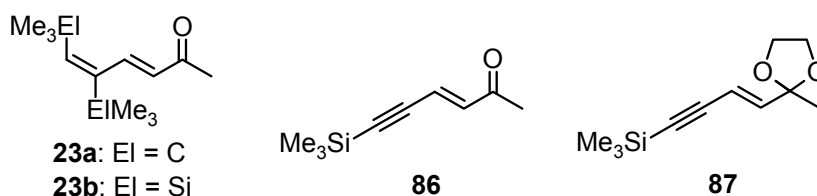
Außerdem wurde das Disila-galaxolide-Derivat **22** über die Zwischenstufen **82** und **83** erstmalig dargestellt.



Die Verbindungen **21** und **22** wurden hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht und mit denen von Galaxolide (**20**) verglichen. Sowohl **21** als auch **22** gehören der Klasse der moschusartigen Riechstoffe an, wobei **21** einen Schwellenwert ähnlich dem von Galaxolide (**20**) selbst aufweist. Dahingegen hat die Einführung einer Si-CH₂-Si-Einheit (**22**) einen Anstieg des Schwellenwerts zur Folge, allerdings bleibt der moschusartige Charakter erhalten, im Gegensatz zu den fast geruchlosen Disila-phantolide-Derivaten mit einer Si-CH₂-Si-Einheit. Eine Auftrennung der Stereoisomere von **21** und **22** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Derivat eines acyclischen Moschus-Riechstoffs

Das von dem bekannten acyclischen Moschus-Riechstoffs (*3E,5E*)-5-*tert*-Butyl-7,7-dimethylocta-3,5-dien-2-on **23a** abzuleitende Disila-Analogons **23b** wurde über die Zwischenstufen **86** und **87** erstmals synthetisiert. Die Konfiguration der beiden Doppelbindungen von **23b** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt.



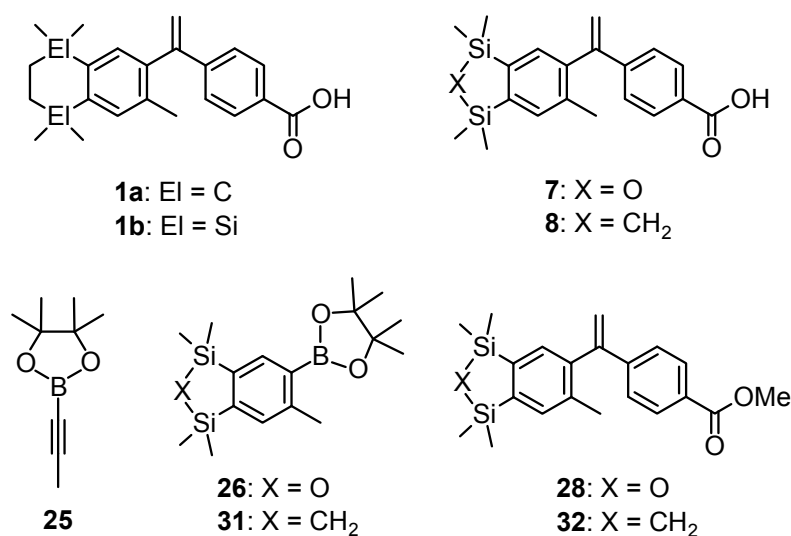
Die vergleichende olfaktorische Charakterisierung von **23a** und **23b** ergab, dass Moschus-Note nach der Disila-Substitution erhalten bleibt, allerdings hat diese Substitution einen dramatischen Anstieg des Schwellenwerts zur Folge.

9 Summary

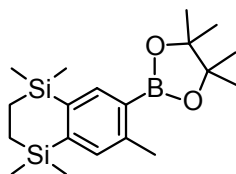
This doctoral thesis describes the syntheses of silicon-containing derivatives of the retinoid agonist bexarotene and in this context reports on the preparation of new silicon-containing building blocks. Furthermore, silicon-containing derivatives of the known odorants phantolide, okoumal, galaxolide, and (3*E*,5*E*)-5-*tert*-butyl-7,7-dimethylocta-3,5-dien-2-one were synthesized and studied for their olfactory properties. The characterization of all target compounds and their precursors was performed by NMR spectroscopy (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si) and elemental analyses. In some cases, a structural characterization by single-crystal X-ray diffraction could be realized.

Derivatives of the retinoid agonist disila-bexarotene

In context with the syntheses of derivatives of the retinoid agonists bexarotene (**1a**) and disila-bexarotene (**1b**), compounds **7** and **8** were prepared. The hitherto unknown compound **7** was synthesized using the precursors **26** and **28**. In this synthesis, the known boron-containing compound **25** was prepared using a new synthetic method. The already existing compound **8** was also prepared by a new synthetic method using **31** and **32** as intermediates. Compounds **26**, **28**, and **31** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

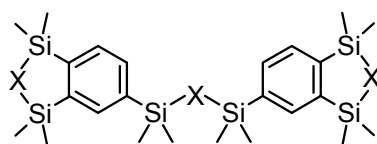


The key step in the syntheses of **7** and **8** is the construction of the 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindane skeleton using a [2+2+2] cycloaddition, which could be optimized by applying a new catalytic system consisting of cobalt(II) iodide und zinc powder in acetonitrile. This new catalytic system was also used for the optimization of the synthesis of disila-bexarotene (**1b**). In this context, the preparation of the known intermediate **33** was improved. Compound **33** was structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



33

The above-mentioned [2+2+2] cycloadditions were always accompanied by the formation of by-products resulting from a [2+2+2] cycloaddition of three molecules of the silicon-containing diynes used as starting materials. These by-products were synthesized for the first time directly and characterized in this doctoral thesis.



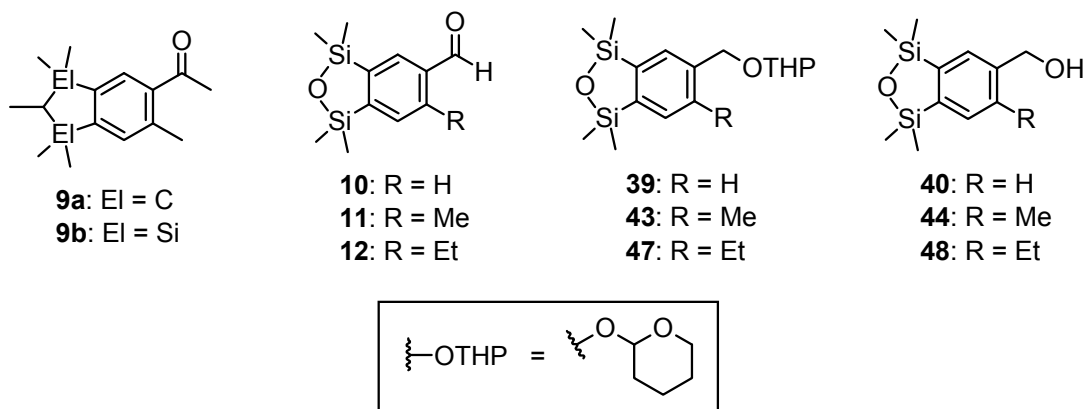
35: X = O

36: X = CH₂

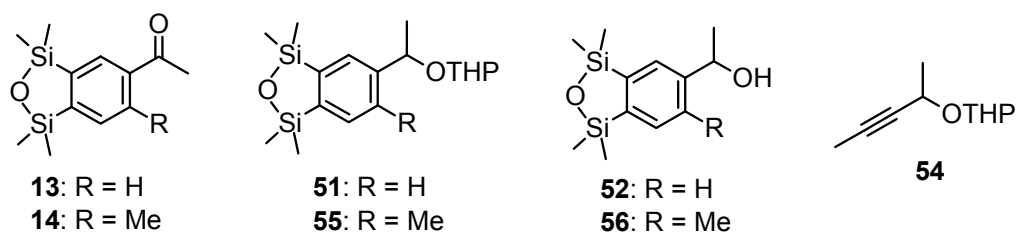
37: X = CH₂CH₂

Derivatives of the musk odorant disila-phantolide

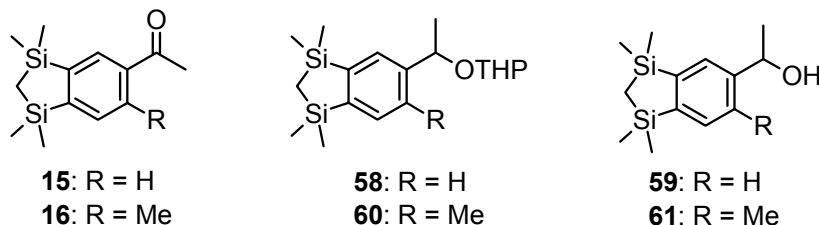
The silicon-containing compounds **10–12**, which are derivatives of the musk odorants phantolide (**9a**) and disila-phantolide (**9b**), were prepared in multistep syntheses via the intermediates **39**, **43**, and **47** as well as **40**, **44**, and **48**. Compounds **10–12** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



Furthermore, the structurally related compounds **13** and **14** were prepared via the intermediates **51** and **55** as well as **52** and **56**. In context with these syntheses, the monoyne **54** was prepared for the first time. Compounds **13** and **14** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



In addition, the structurally related compounds **15** and **16** were synthesized via the intermediates **58** and **60** as well as **59** and **61**. Compounds **16** and **61** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

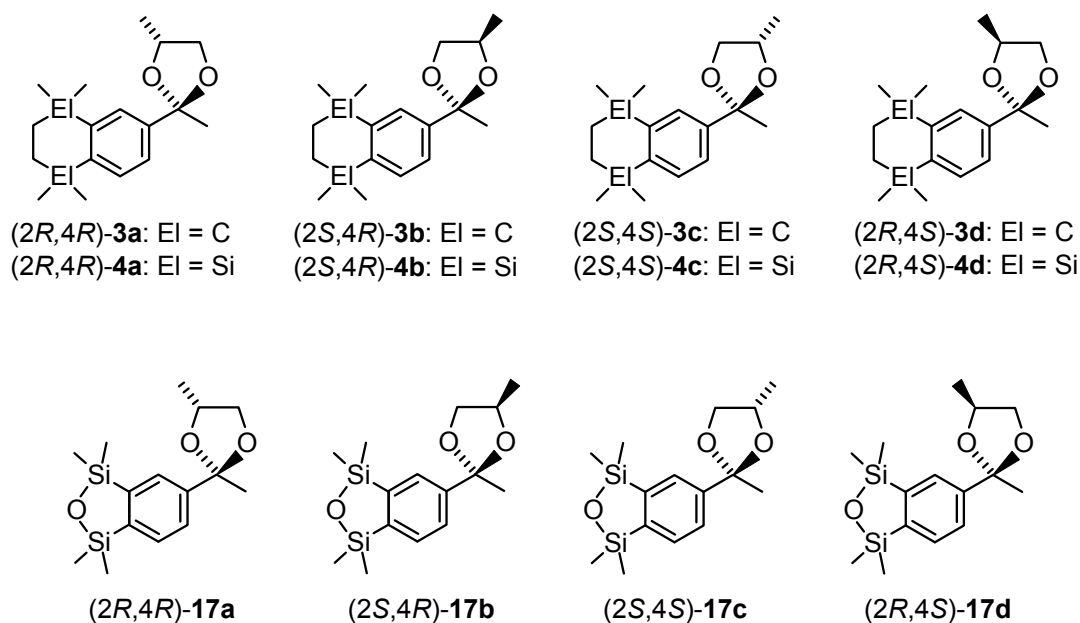


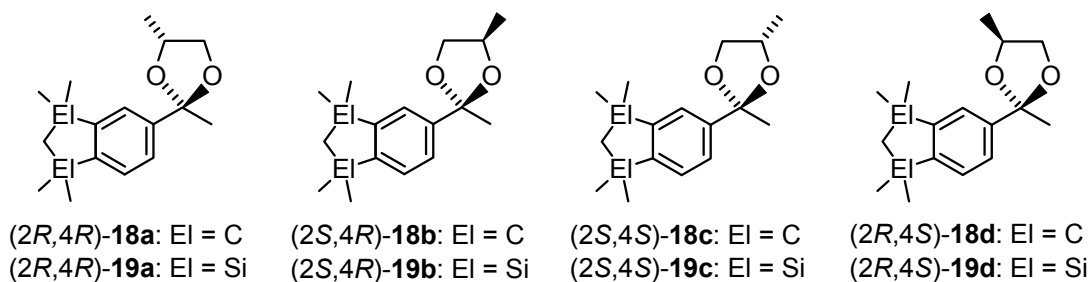
The olfactory characterization of the disila-phthalide derivatives **10–16** demonstrated, that the presence of a Si–X–Si moiety with X = O and X = CH₂, respectively, instead of X = CHMe, leads to a complete loss of musk odor.

Computational studies demonstrated, that especially the Si–X–Si moieties affect the electrostatic potentials and therefore have a strong influence on the olfactory properties.

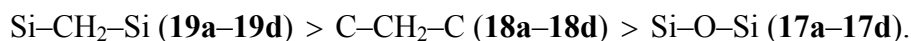
Derivatives of the ambery odorants okoumal and disila-okoumal

In context with structure–odor relationship studies, the okoumal (**3a–3d**) and disila-okoumal (**4a–4d**) derivatives **17a–17d**, **18a–18d**, and **19a–19d** were synthesized.



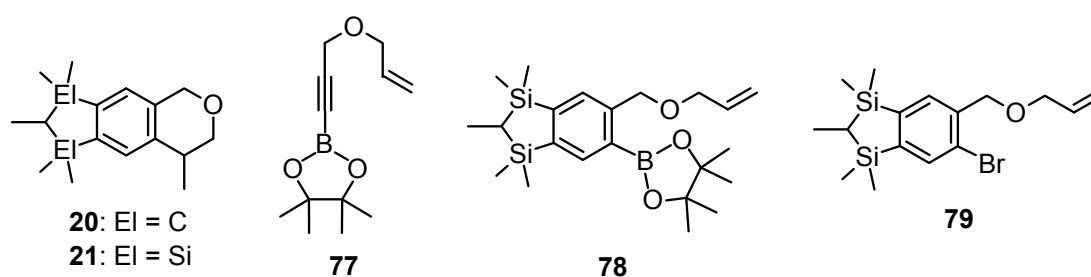


In all cases, the four different stereoisomers were separated and studied separately for their olfactory properties. The absolute configurations were determined by ^1H , ^1H -NOESY experiments. All above-mentioned compounds belong to the okoumal–karanal family and exhibit a typical ambery odor, which, however, strongly depends on the absolute configuration of the carbon atom C-2 of the dioxolane ring system. Remarkably, the introduction of a Si–O–Si moiety (**17a–17d**) does not lead to a loss of the typical ambery odor as it was observed for the musk odor of some of the phantolide derivatives. This leads to an El–X–El depending rank order of both ambery odor and odor threshold values,

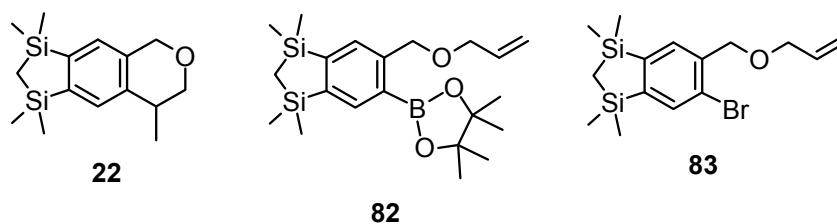


Derivatives of the musk odorant galaxolide

In context with the first synthesis of disila-galaxolide (**21**), a silicon analogue of the musk odorant galaxolide (**20**), the intermediates **78** and **79** were also prepared for the first time. The known boron-containing monoyne **77** was resynthesized using a new reproducible method.



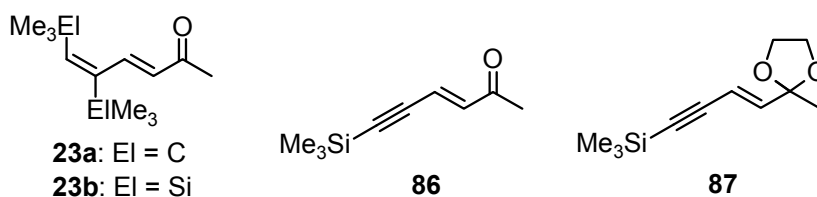
Furthermore, the disila-galaxolide derivative **22** was prepared via the intermediates **82** and **83**.



Compounds **21** and **22** were studied for their olfactory properties and odor threshold values were determined, and these results were compared with the olfactory properties of galaxolide (**20**) itself. Compounds **21** and **22** belong to the class of musk odorants, with an odor threshold value similar to that of galaxolide in case of **21**. However, the introduction of a Si-CH₂-Si moiety (**22**) leads to an increase of odor threshold value, but the musk character remains. This is in contrast to the almost odorless phantolide derivatives with an Si-CH₂-Si moiety. Within the limits of this doctoral thesis, a separation of the stereoisomers of **21** and **22** was not performed.

Derivative of a non-cyclic musk odorant

The silicon compound **23b**, a disila-analogue of the known non-cyclic musk odorant **23a**, was prepared for the first time via the precursors **86** and **87**. The configuration of the two double bonds of **23b** was determined by single crystal X-ray diffraction.



Olfactory studies of **23a** and **23b** demonstrated that the musk note remains after the twofold sila-substitution, but it causes a dramatic increase of the odor threshold.

10 Experimenteller Teil

10.1 Arbeits- und Messtechnik

10.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Chemische Synthesen

Alle Synthesen (außer diejenigen der Verbindungen **10–16**, **38**, **42**, **46**, **50**, **54**, **59**, **79** und **83**) wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde durch eine Säule mit beheiztem BTS-Katalysator (BASF AG, Ludwigshafen), eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche sowie durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Sicapent (Merck, Art. 543)/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch sauerstoff- und 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, verwendetes Wasser war entionisiert. Die zum Trocknen der organischen Phasen verwendeten Salze Natriumcarbonat, Natriumsulfat bzw. Magnesiumsulfat lagen in der Qualität „reinst“ vor. Alle Reagenzien wurden, soweit nicht anders erwähnt, ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Verbindung **53** wurde als Racemat eingesetzt. Die Verbindungen **22**, **38**, **39**, **42**, **43**, **46**, **47**, **52**, **56**, **57**, **59**, **61**, **78** und **79** wurden als racemische Mischungen isoliert. Die Verbindungen **21**, **51**, **54**, **55**, **58** und **60** wurden als Mischungen aus den jeweiligen Diastereomeren isoliert; das Verhältnis von $(R,R)/(S,S)$ zu $(R,S)/(S,R)$ ist in den entsprechenden Reaktionsvorschriften enthalten, jedoch erfolgte keine Zuordnung bezüglich der absoluten Konfigurationen.

Kugelrohrdestillation

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 die jeweilige Trennung verwendete stationäre Phase ist bei den entsprechenden Präparationsvorschriften angegeben.

10.1.2 Messtechnik

Schmelzpunkte (unkorrigiert)

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

NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Spektroskopie wurden die verwendeten handelsüblichen deuterierten Lösungsmittel ohne weitere Maßnahmen direkt zur Messung eingesetzt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in der Einheit [ppm] angegeben. Die Messungen wurden bei ca. 23 °C durchgeführt.

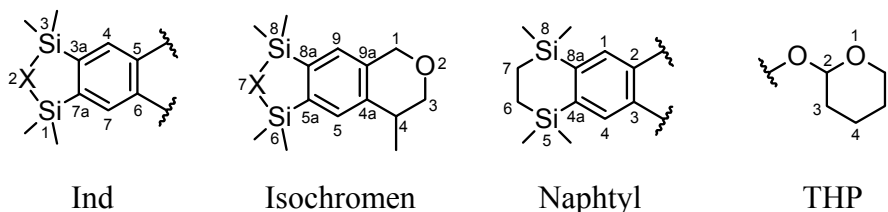
¹H-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (300.1 MHz) und Avance 500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, δ = 5.32), C₆D₆ (interner Standard C₆HD₅, δ = 7.28); die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente [¹H,¹H-COSY, ¹H,¹H-NOESY, ¹³C,¹H-COSY (HMQC bzw. HMBC)] unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹¹B-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (96.3 MHz) und Avance 500 (160.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: C₆D₆, CD₂Cl₂ (externer Standard BF₃·OEt₂, δ = 0); alle Messungen wurden ¹H-breitbandentkoppelt durchgeführt.

¹³C-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (75.5 MHz) und Avance-500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, δ = 53.8), C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, δ = 128.0); alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen; die Signalzuordnungen der ¹³C-NMR-Spektren wurden durch DEPT-135- und ¹³C,¹H-Korrelationsexperimente (¹³C,¹H-COSY (HMQC bzw. HMBC)) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

²⁹Si-NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (59.6 MHz) und Avance-500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen: CD₂Cl₂, C₆D₆ (externer Standard Tetramethylsilan, δ = 0); alle Messungen wurden ¹H-breitbandentkoppelt durchgeführt.

Signalzuordnungen: Für Verbindungen mit folgenden Strukturmerkmalen liegen die unten angegebenen Abkürzungen mit den jeweiligen Atom-Nummerierungen zu Grunde.



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 (15 m, Innendurchmesser 0.32 mm), Zebron ZB-1-Kapillarsäule der Firma Phenomenex; Flussrate, 0.73 ml min⁻¹; Injektor, Split (36.6 ml min⁻¹), Splitverhältnis 1:25, 220 °C; Trägergas, He; den angegebenen Retentionszeiten *t_R* liegen folgende Temperaturprogramme zugrunde: (A) 80 °C (2 min) – 280 °C (10 min) mit 20 °C min⁻¹; (B) 40 °C (2 min) – 280 °C (10 min) mit 20 °C min⁻¹; (C) 80 °C (2 min) – 280 °C (5 min) mit 10 °C min⁻¹.

- b) Quadrupol-Massenspektrometer des Typs TRIO-100 der Firma Thermo; Elektronenstoßionisation (EI-MS, 70 eV); den m/z -Werten der Molekülonen und der angegebenen ausgewählten Fragmentationen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{11}B , ^{12}C , ^{16}O , ^{28}Si , ^{80}Br).

Elementaranalysen

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

Spezifische optische Drehungen

Polarimeter P-1030 der Firma Jasco; Wellenlänge, 589 nm; Küvettenlänge, 1.00 dm; Messtemperatur, 20.0 °C.

*Einkristall-Röntgenstrukturanalysen**

Von den Verbindungen **10–14**, **16**, **23b**, **26**, **28**, **31**, **33** und **61** konnten für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle unter den in den entsprechenden Kapitel genannten Bedingungen erhalten werden. Diese Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) auf einen Glasfaden montiert und in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Datensammlung erfolgte an einem Stoe-IPDS-Diffraktometer [**10–14**, **16**, **23b**, **28**, **31**, **33** und **61**; Graphit-monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)] bzw. einem Diffraktometer des Typs KAPPA APEX II der Firma Bruker-Nonius [**27**; Montel-Spiegel, Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)]. Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97).^[40] Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert (SHELXL-97).^[40] Für die CH-Atome wurde das Reitermodell verwendet. Bindungslängen und -winkel, die in den entsprechenden Kapitel nicht ausführlich diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine Besonderheiten. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind jeweils in den entsprechenden Bildunterschriften enthalten. Die vollständigen Informationen zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen finden sich im Anhang A.

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

10.2 Synthesen

4-[1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethenyl]benzoesäure (7)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [10] dargestellt, wobei die Synthese von W. P. Lippert durchgeführt wurde. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4-[1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethenyl]benzoesäure (8)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [12] dargestellt, wobei die Synthese von W. P. Lippert durchgeführt wurde. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanal (10)

Ein Gemisch aus **40** (1.65 g, 6.92 mmol), Mangandioxid (6.03 g, 69.4 mmol) und Dichlormethan (15 ml) wurde 2 d bei 20 °C gerührt, über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 µm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan (4:1 (v/v), 150 ml) gewaschen. Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 4 cm; Kieselgel, 170 g (35–70 µm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (35:10 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und die Lösung wurde unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 5 ml eingengt. Aus dieser konzentrierten Lösung kristallisierte das Produkt (Kristallisation über einen Zeitraum von 14 h bei –20 °C), das nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 83%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (1.36 g, 5.75 mmol); Smp. 104–106 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.365 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.369 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 7.41 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1 H, *H*-7), 7.79 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, *H*-6), 8.01 (dd, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1 H, *H*-4), 9.93 (s, 1 H, C(O)H). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 0.7 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.8 (2 C, Si(CH₃)₂), 129.9 (*C*-6), 131.7 (*C*-7), 132.2 (*C*-4), 137.2 (*C*-5), 149.4 (*C*-3a), 155.9 (*C*-7a), 192.1 (C(O)H). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.4, 14.8. — GC/EI-MS: *t*_R = 6.10 min (A); *m/z* (%) = 236 (4) [M⁺], 221 (100).

C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si ₂ (236.42)	Ber.	C 55.88	H 6.82
	Gef.	C 55.6	H 6.8

(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanal (11)

Ein Gemisch aus **44** (3.00 g, 11.9 mmol), Mangandioxid (10.3 g, 119 mmol) und Dichlormethan (30 ml) wurde 3 d bei 20 °C gerührt, über Kieselgel filtriert (50 g, 63–200 µm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan (4:1 (v/v), 100 ml) gewaschen. Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 4 cm; Kieselgel, 170 g (35–70 µm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (35:10 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (15 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 5 h bei –20 °C), wodurch **11** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 70%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (2.07 g, 8.27 mmol); Smp. 80–82 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.402 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.403 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 2.59 (s, 3 H, CCH₃), 7.30 (s, 1 H, *H*-7), 7.96 (s, 1 H, *H*-4), 10.2 (s, 1 H, C(O)H). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 0.9 (2 C, Si(CH₃)₂), 1.0 (2 C, Si(CH₃)₂), 19.9 (CCH₃), 134.4 (*C*-4), 134.7 (*C*-7), 135.2 (*C*-5), 140.7 (*C*-6), 146.1 (*C*-3a oder *C*-7a), 155.1 (*C*-3a oder *C*-7a), 192.7 (C(O)H). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.3, 14.8. — GC/EI-MS: *t*_R = 6.76 min (A); *m/z* (%) = 250 (11) [M⁺], 235 (100).

C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si ₂ (250.44)	Ber.	C 57.55	H 7.24
	Gef.	C 57.6	H 7.2

(6-Ethyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanal (12)

Ein Gemisch aus **48** (1.00 g, 3.75 mmol), Mangandioxid (3.26 g, 37.5 mmol) und Dichlormethan (15 ml) wurde 3 d bei 20 °C gerührt, über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 µm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan (4:1 (v/v), 150 ml) gewaschen. Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 µm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (35:10 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der erhaltene Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (5 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 18 h bei –20 °C), wodurch **12** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 86%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (857 mg, 3.24 mmol); Smp. 81–83 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.40 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.41 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.25 (t, ³*J*_{HH}

= 7.6 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 3.02 (q, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 7.38 (s, 1 H, H-7), 8.05 (s, 1 H, H-4), 10.27 (s, 1 H, C(O)H). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 0.8 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.9 (2 C, Si(CH₃)₂), 16.6 (CH₂CH₃), 26.4 (CH₂CH₃), 133.0 (C-7), 134.6 (C-5), 134.7 (C-4), 146.3 (C-3a), 147.2 (C-6), 155.4 (C-7a), 192.3 (C(O)H). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.3, 14.8. — GC/EI-MS: t_R = 7.08 min (A); m/z (%) = 264 (18) [M⁺], 249 (100).

C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si ₂ (264.47)	Ber.	C 59.04	H 7.62
	Gef.	C 58.8	H 7.4

1-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (13)

Ein Gemisch aus **52** (1.83 g, 7.25 mmol), Mangandioxid (6.31 g, 72.6 mmol) und Acetonitril (20 ml) wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen auf 20 °C über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan (4:1 (v/v), 150 ml) gewaschen. Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 5 cm; Kieselgel, 280 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (35:10 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (7 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 18 h bei –20 °C), wodurch **13** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 84%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (1.53 g, 6.11 mmol); Smp. 86–87 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.36 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.38 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 2.60 (s, 3 H, C(O)CH₃), 7.68 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1 H, H-7), 7.95 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, H-6), 8.13 (dd, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1 H, H-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.8 (2 C, Si(CH₃)₂), 1.0 (2 C, Si(CH₃)₂), 27.0 (C(O)CH₃), 128.8 (C-6), 130.6 (C-4), 131.5 (C-7), 137.6 (C-5), 149.2 (C-3a), 154.7 (C-7a), 198.9 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.0, 15.2. — GC/EI-MS: t_R = 6.44 min (A); m/z (%) = 250 (6) [M⁺], 235 (100).

C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si ₂ (250.44)	Ber.	C 57.55	H 7.24
	Gef.	C 57.4	H 7.3

1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (14)

Ein Gemisch aus **56** (316 mg, 1.19 mmol), Mangandioxid (1.03 g, 11.8 mmol) und Acetonitril (10 ml) wurde 8 h unter Rückfluss erhitzt und dann 17 h Rühren bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm), der Filterkuchen wurde

mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 140 ml), und Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (35:10 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (3 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 16 h bei –20 °C), wodurch **14** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 97%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (304 mg, 1.15 mmol); Smp. 96–97 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.44 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.45 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 2.30 (s, 3 H, C(O)CH₃), 2.68 (br. s, 3 H, CCH₃), 7.41 (br. s, 1 H, *H*-7), 7.79 (br. s, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 0.9 (2 C, Si(CH₃)₂), 1.1 (2 C, Si(CH₃)₂), 21.7 (CCH₃), 29.3 (C(O)CH₃) 131.0 (*C*-4), 134.7 (*C*-7), 138.5 (*C*-6), 139.6 (*C*-5), 145.6 (*C*-3a), 152.4 (*C*-7a), 201.1 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.4, 14.6. — GC/EI-MS: *t*_R = 6.75 min (A); *m/z* (%) = 264 (11) [M⁺], 249 (100).

C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si ₂ (264.47)	Ber.	C 59.04	H 7.62
	Gef.	C 59.2	H 7.6

1-(1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (15)

Ein Gemisch aus **59** (643 mg, 2.57 mmol), Mangandioxid (2.23 g, 25.7 mmol) und Acetonitril (10 ml) wurde 19 h bei 20 °C gerührt, über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan (4:1 (v/v), 140 ml) gewaschen. Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (35:10 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (90–110 °C/0.01 mbar), wodurch **15** in 90%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (574 mg, 2.31 mmol); Smp. 42–43 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.02 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.349 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.354 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 2.32 (s, 3 H, C(O)CH₃), 7.56 (dd, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, ⁵*J*_{HH} = 0.8 Hz, 1 H, *H*-7), 7.97 (dd, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, *H*-6), 8.39 (dd, ⁴*J*_{HH} = 1.7 Hz, ⁵*J*_{HH} = 0.8 Hz, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –2.4 (SiCH₂Si), 0.3 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.4 (2 C, Si(CH₃)₂), 26.3 (C(O)CH₃), 128.6 (*C*-4), 131.3 (*C*-6), 132.2 (*C*-7), 137.8 (*C*-5), 150.9 (*C*-3a),

156.3 (*C*-7a), 197.3 (*C*(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 8.8, 9.1. — GC/EI-MS: *t*_R = 7.20 min (A); *m/z* (%) = 248 (9) [M⁺], 233 (100).

C ₁₃ H ₂₀ OSi ₂ (248.47)	Ber.	C 62.84	H 8.11
	Gef.	C 62.9	H 8.1

1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (16)

Ein Gemisch aus **61** (210 mg, 794 μmol), Mangandioxid (690 mg, 7.94 mmol) und Acetonitril (7 ml) wurde 2 d bei 20 °C gerührt und dann 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 150 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 35 × 2.3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (35:10 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (3 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 16 h bei –20 °C), wodurch **16** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 91%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (189 mg, 720 μmol); Smp. 82–87 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.05 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.38 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.40 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 2.32 (s, 3 H, C(O)CH₃), 2.70 (br. s, 3 H, CCH₃), 7.48–7.50 (m, 1 H, *H*-7), 7.86 (br. s, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –2.3 (SiCH₂Si), 0.3 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.6 (2 C, Si(CH₃)₂), 21.7 (C(O)CH₃), 29.3 (CCH₃), 132.0 (*C*-4), 135.6 (*C*-7), 138.2 (*C*-6), 139.3 (*C*-5), 147.4 (*C*-3a), 154.5 (*C*-7a), 201.1 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 8.7 (2 Si). — GC/EI-MS: *t*_R = 7.40 min (A); *m/z* (%) = 262 (15) [M⁺], 247 (100).

C ₁₄ H ₂₂ OSi ₂ (262.50)	Ber.	C 64.06	H 8.45
	Gef.	C 64.3	H 8.4

(2R,4R)- und (2S,4R)-2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3-dioxolan (17a und 17b)

Ein Gemisch aus **13** (2.00 g, 7.99 mmol), (*2R*)-Propan-1,2-diol (1.22 g, 16.0 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (100 mg, 526 μmol) und Toluol (150 ml) wurde am Wasserabscheider 19 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether (150 ml) und einer kalt gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (150 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die

wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Gemisch aus den Diastereomeren **17a** und **17b** wurde mittels präparativer Säulenchromatographie getrennt (Säulendimensionen, 38 × 3 cm; Kieselgel, 95 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Fraktionen, die nur **17a** enthielten (GC-Kontrolle), wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Diejenigen Fraktionen, die eine Mischung aus **17a** und **17b** enthielten (GC-Kontrolle), wurden ebenfalls vereinigt und nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck durch eine weitere präparative Säulenchromatographie getrennt (Säulendimensionen, 38 × 3 cm; Kieselgel, 95 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Diejenigen Fraktionen, die ausschließlich **17a** enthielten (GC-Kontrolle), wurden vereinigt, und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wurde mit den Produktfraktionen von **17a** aus der ersten Säulenchromatographie vereinigt und das resultierende Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (85–125 °C/0.01 mbar), wodurch **17a** als farbloses Öl in 52%iger Ausbeute (bezogen auf **13**) erhalten wurde (1.29 g, 4.18 mmol). Diejenigen Fraktionen, welche **17b** enthielten (GC-Kontrolle), wurden ebenfalls vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (85–115 °C/0.02 mbar), wodurch **17b** als farbloses Öl in 20%iger Ausbeute (bezogen auf **13**) erhalten wurde (489 mg, 1.58 mmol). Das Isomer **17b** konnte lediglich mit einer Reinheit von 97% erhalten werden, eine Verunreinigung von 3% durch **17a** konnte säulenchromatographisch nicht abgetrennt werden.

Daten für (2*R*,4*R*)-**17a**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.457 (s, 9 H, Si(CH₃)₂), 0.461 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.15 (δ_A), 3.42 (δ_M), 3.76 (δ_X), 3.95 (δ_Y) (A₃MX_Y-System, ²J_{MX} = 7.4 Hz, ³J_{AY} = 6.1 Hz, ³J_{MY} = 6.6 Hz, ³J_{XY} = 6.5 Hz, 6 H, OCH_Y(C(H_A)₃)CH_MH_XO), 1.91 (s, 3 H, CCH₃), 7.61 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1 H, *H*-7), 7.88 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, *H*-6), 8.16 (dd, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.1 (4 C, Si(CH₃)₂), 18.2 (OCH(CH₃)CH₂O), 29.3 (CCH₃), 71.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 72.1 (OCH(CH₃)CH₂O), 109.6 (CCH₃), 126.7 (*C*-6), 128.0 (*C*-4), 131.3 (*C*-7), 145.7 (*C*-5), 148.0 (*C*-7a), 148.8 (*C*-3a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.4, 14.6. — GC/EI-MS: *t*_R = 11.7 min (C); *m/z* (%) = 308 (1) [M⁺], 235 (100).

Spezifische optische Drehung (DMSO, *c* = 1.00): [α]_D²⁰ = -22.7.

C ₁₅ H ₂₄ O ₃ Si ₂ (308.52)	Ber.	C 58.40	H 7.84
	Gef.	C 58.3	H 7.8

Daten für (2*R*,4*S*)-**17b**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.439 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.442 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.446 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.454 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.05 (δ_A), 3.22 (δ_M), 3.89 (δ_X), 4.21 (δ_Y) (A₃MX_Y-System, ²J_{MX} = 8.1 Hz, ³J_{AY} = 6.1 Hz, ³J_{MY} = 8.3 Hz, ³J_{XY} = 5.7 Hz, 6 H, OCH_Y(C(H_A)₃)CH_MH_XO), 1.85 (s, 3 H, CCH₃), 7.60 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1 H, *H*-7), 7.94 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 1 H, *H*-6), 8.20 (dd, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (Si(CH₃)₂), 1.09 (Si(CH₃)₂), 1.10 (Si(CH₃)₂), 1.11 (Si(CH₃)₂), 18.2 (OCH(CH₃)CH₂O), 29.1 (CCH₃), 71.2 (OCH(CH₃)CH₂O), 72.1 (OCH(CH₃)CH₂O), 109.6 (CCH₃), 126.7 (*C*-6), 127.9 (*C*-4), 131.3 (*C*-7), 146.5 (*C*-5), 147.9 (*C*-7a), 148.6 (*C*-3a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.4, 14.6. — GC/EI-MS: *t*_R = 11.8 min (*C*); *m/z* (%) = 308 (1) [M⁺], 235 (100).

Die spezifische optische Drehung wurde nicht bestimmt, da eine Verunreinigung von 3% mit **17a** das Ergebnis verfälscht hätte.

C ₁₅ H ₂₄ O ₃ Si ₂ (308.52)	Ber.	C 58.40	H 7.84
	Gef.	C 58.2	H 7.8

(2*S*,4*S*)- und (2*R*,4*S*)-2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3-dioxolan (**17c** und **17d**)

Ein Gemisch aus **13** (3.00 g, 12.0 mmol), (2*S*)-Propan-1,2-diol (1.82 g, 23.9 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (150.0 mg, 789 μmol) und Toluol (235 ml) wurde am Wasserabscheider 23 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether (225 ml) und einer kalt gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (225 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 225 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Gemisch aus den Diastereomeren **17c** und **17d** wurde mittels präparativer Säulenchromatographie getrennt (Säulendimensionen, 35 × 4.5 cm; Kieselgel, 180 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v))). Die relevanten Fraktionen, die **17c** enthielten (GC-Kontrolle), wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Diejenigen Fraktionen, die eine Mischung aus **17c** und **17d** enthielten (GC-Kontrolle), wurden ebenfalls vereinigt und nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck durch eine weitere präparative Säulenchromatographie getrennt (Säulendimensionen, 40 × 3 cm; Kieselgel, 95 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v))). Diejenigen Fraktionen, die ausschließlich **17c** enthielten (GC-Kontrolle), wurden

vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit den Produktfraktionen von **17c** aus der ersten Säulenchromatographie vereinigt, und das resultierende Produkt wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (85–125 °C/0.01 mbar), wodurch **17c** als farbloses Öl in 45%iger Ausbeute (bezogen auf **13**) erhalten wurde (1.65 g, 5.35 mmol). Diejenigen Fraktionen, welche **17d** enthielten (GC-Kontrolle), wurden ebenfalls vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (85–115 °C/0.01 mbar), wodurch **17d** als farbloses Öl in 24%iger Ausbeute (bezogen auf **13**) erhalten wurde (889 mg, 2.88 mmol). Das Isomer **17d** konnte lediglich mit einer Reinheit von 95% erhalten werden, eine Verunreinigung von 5% durch **17c** konnte säulenchromatographisch nicht abgetrennt werden.

Daten für (2*S*,4*S*)-**17c**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit denjenigen für **17a** überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_D^{20} = +22.7$.

C ₁₅ H ₂₄ O ₃ Si ₂ (308.52)	Ber.	C 58.40	H 7.84
	Gef.	C 58.5	H 7.7

Daten für (2*R*,4*S*)-**17d**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit denjenigen für **17b** überein.

Die spezifische optische Drehung wurde nicht bestimmt, da eine Verunreinigung von 5% mit **17c** das Ergebnis verfälscht hätte.

C ₁₅ H ₂₄ O ₃ Si ₂ (308.52)	Ber.	C 58.40	H 7.84
	Gef.	C 58.4	H 7.8

(2*R*,4*R*)- und (2*S*,4*R*)-2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)-1,3-dioxolan (**18a** und **18b**)

Ein Gemisch aus **67** (1.00 g, 4.62 mmol), (2*R*)-Propan-1,2-diol (704 mg, 9.25 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (70.0 mg, 368 μmol) und Toluol (100 ml) wurde am Wasserabscheider 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether (80 ml) und einer kalt gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (80 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 80 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Gemisch aus den Diastereomeren **18a** und **18b** wurde mittels präparativer Säulenchromatographie getrennt (Säulendimensionen, 35 × 5 cm; Kieselgel, 270 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Fraktionen, die **18a** enthielten (GC-Kontrolle), wurden vereinigt und unter

vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Ebenso wurde mit denjenigen Fraktionen verfahren, die **18b** enthielten (GC-Kontrolle). Die beiden so erhaltenen farblosen Öle wurden jeweils durch Kugelrohrdestillation gereinigt (70–100 °C/0.03 mbar). Verbindung **18a** wurde als farbloses Öl in 50%iger Ausbeute (bezogen auf **67**) erhalten (630 mg, 2.30 mmol); Verbindung **18b** wurde als farbloses Öl in 20%iger Ausbeute (bezogen auf **67**) erhalten (253 mg, 922 μ mol).

Daten für (2*R*,4*R*)-**18a**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16$ (δ_{A}), 3.43 (δ_{M}), 3.80 (δ_{X}), 4.00 (δ_{Y}) (A_3MXY -System, $^2J_{\text{MX}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{AY}} = 6.1$ Hz, $^3J_{\text{MY}} = 6.6$ Hz, $^3J_{\text{XY}} = 6.5$ Hz, 6 H, $\text{OCH}_{\text{Y}}(\text{C}(\text{H}_{\text{A}})_3)\text{CH}_{\text{M}}\text{H}_{\text{X}}\text{O}$), 1.37 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.42 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.92 (s, 3 H, CCH_3), 1.95 (s, 2 H, CCH_2C), 7.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, 1 H, *H*-7), 7.69 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, 1 H, *H*-4), 7.73 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, *H*-6). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.0$ ($\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$), 29.2 (CCH_3), 31.6 (2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.7 (2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 42.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 42.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 57.1 (CCH_2C), 71.0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$), 72.0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$), 109.8 (CCH_3), 119.6 (*C*-4), 122.5 (*C*-7), 124.6 (*C*-6), 144.0 (*C*-5), 150.8 (*C*-7a), 151.3 (*C*-3a). — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.87$ min (A); m/z (%) = 274 (1) [M^+], 259 (100).

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -25.1$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (274.40)	Ber.	C 78.79	H 9.55
	Gef.	C 78.8	H 9.3

Daten für (2*S*,4*R*)-**18b**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.05$ (δ_{A}), 3.27 (δ_{M}), 3.90 (δ_{X}), 4.22 (δ_{Y}) (A_3MXY -System, $^2J_{\text{MX}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{AY}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{MY}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{XY}} = 5.7$ Hz, 6 H, $\text{OCH}_{\text{Y}}(\text{C}(\text{H}_{\text{A}})_3)\text{CH}_{\text{M}}\text{H}_{\text{X}}\text{O}$), 1.357 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.359 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.405 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.413 (s, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.87 (s, 3 H, CCH_3), 1.94 (s, 2 H, CCH_2C), 7.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, 1 H, *H*-7), 7.74 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, 1 H, *H*-4), 7.78 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, *H*-6). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.2$ ($\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$), 29.2 (CCH_3), 31.61 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.64 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.69 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 42.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 42.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 57.1 (CCH_2C), 71.0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$), 72.0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$), 109.8 (CCH_3), 119.7 (*C*-4), 122.3 (*C*-7), 124.6 (*C*-6), 144.8 (*C*-5), 150.6 (*C*-7a), 151.1 (*C*-3a). — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.93$ min (A); m/z (%) = 274 (1) [M^+], 259 (100).

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19.1$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (274.40)	Ber.	C 78.79	H 9.55
	Gef.	C 78.9	H 9.4

(2S,4S)- und (2R,4S)-2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethylindan-5-yl)-1,3-dioxolan (18c und 18d)
 Ein Gemisch aus **67** (1.00 g, 4.62 mmol), (2S)-Propan-1,2-diol (704 mg, 9.25 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (70.0 mg, 368 μ mol) und Toluol (100 ml) wurde am Wasserabscheider für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether (100 ml) und einer kalt gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 \times 100 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Gemisch aus den Diastereomeren **18c** und **18d** wurde mittels präparativer Säulenchromatographie getrennt (Säulendimensionen, 30 \times 5 cm; Kieselgel, 280 g (35–70 μ m); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Fraktionen, die **18c** enthielten (GC-Kontrolle), wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Ebenso wurde mit denjenigen Fraktionen verfahren, die **18d** enthielten (GC-Kontrolle). Die beiden so erhaltenen farblosen Öle wurden jeweils durch Kugelrohrdestillation gereinigt (70–100 °C/0.03 mbar). Verbindung **18c** wurde als farbloses Öl in 53%iger Ausbeute (bezogen auf **67**) erhalten (673 mg, 2.45 mmol); Verbindung **18d** wurde als farbloses Öl in 22%iger Ausbeute (bezogen auf **67**) erhalten (282 mg, 1.03 mmol).

Daten für (2S,4S)-**18c**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit denjenigen für **18a** überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_D^{20} = +25.1$.

C ₁₈ H ₂₆ O ₂ (274.40)	Ber.	C 78.79	H 9.55
	Gef.	C 78.8	H 9.4

Daten für (2R,4S)-**18d**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit denjenigen für **18b** überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_D^{20} = +19.1$.

C ₁₈ H ₂₆ O ₂ (274.40)	Ber.	C 78.79	H 9.55
	Gef.	C 78.9	H 9.7

(2R,4R)- und (2S,4R)-2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3-dioxolan (19a und 19b)

Ein Gemisch aus **15** (1.32 g, 5.31 mmol), (2R)-Propan-1,2-diol (809 mg, 10.6 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (70.0 mg, 368 μ mol) und Toluol (150 ml) wurde am Wasserabscheider 7 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die

Reaktionsmischung mit Diethylether (120 ml) und einer kalt gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (120 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Gemisch aus den Diastereomeren **19a** und **19b** wurde mittels präparativer Säulenchromatographie getrennt (Säulendimensionen, 45 × 5 cm; Kieselgel, 330 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Die relevanten Fraktionen, die **19a** enthielten (GC-Kontrolle), wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Ebenso wurde mit denjenigen Fraktionen verfahren, die **19b** enthielten (GC-Kontrolle). Die beiden so erhaltenen farblosen Öle wurden jeweils durch Kugelrohrdestillation gereinigt (80–110 °C/0.02 mbar). Verbindung **19a** wurde als farbloses Öl in 51%iger Ausbeute (bezogen auf **15**) erhalten (830 mg, 2.71 mmol); Verbindung **19b** wurde als farbloses Öl in 28%iger Ausbeute (bezogen auf **15**) erhalten (456 mg, 1.49 mmol).

Daten für (2*R*,4*R*)-**19a**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.06 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.40 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.416 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.422 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.15 (δ_A), 3.42 (δ_M), 3.77 (δ_X), 3.96 (δ_Y) (A₃MX_Y-System, ²J_{MX} = 7.5 Hz, ³J_{AY} = 6.1 Hz, ³J_{MY} = 6.7 Hz, ³J_{XY} = 6.5 Hz, 6 H, OCH_Y(C(H_A)₃)CH_MH_XO), 1.91 (s, 3 H, CCH₃), 7.68 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1 H, *H*-7), 7.87 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, *H*-6), 8.17 (dd, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.8 Hz, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.2 (SiCH₂Si), 0.6 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.7 (2 C, Si(CH₃)₂), 19.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 29.3 (CCH₃), 71.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 72.0 (OCH(CH₃)CH₂O), 109.6 (CCH₃), 126.4 (*C*-6), 128.7 (*C*-4), 132.1 (*C*-7), 145.3 (*C*-5), 149.8 (*C*-7a), 150.6 (*C*-3a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 8.2, 8.6. — GC/EI-MS: *t*_R = 7.21 min (A); *m/z* (%) = 291 (100) [M⁺ - CH₃], 233 (56) [M - C₃H₅O₂]⁺, Molekülpeak nicht detektiert.

Spezifische optische Drehung (DMSO, *c* = 1.00): [α]_D²⁰ = -23.9.

C ₁₆ H ₂₆ O ₂ Si ₂ (306.55)	Ber.	C 62.69	H 8.55
	Gef.	C 62.7	H 8.6

Daten für (2*S*,4*R*)-**19b**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.05 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.38 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.41 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.42 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.05 (δ_A), 3.23 (δ_M), 3.89 (δ_X), 4.21 (δ_Y) (A₃MX_Y-System, ²J_{MX} = 8.0 Hz, ³J_{AY} = 6.1 Hz, ³J_{MY} = 8.3 Hz, ³J_{XY} = 5.8 Hz, 6 H, OCH_Y(C(H_A)₃)CH_MH_XO), 1.86 (s, 3 H, CCH₃), 7.67 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1 H, *H*-7), 7.92 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, *H*-6), 8.22 (dd, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.2 (SiCH₂Si), 0.61 (Si(CH₃)₂),

0.63 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.64 (Si(CH₃)₂), 18.2 (OCH(CH₃)CH₂O), 29.1 (CCH₃), 71.2 (OCH(CH₃)CH₂O), 73.2 (OCH(CH₃)CH₂O), 109.6 (CCH₃), 126.4 (C-6), 128.6 (C-4), 132.0 (C-7), 146.1 (C-5), 149.7 (C-7a), 150.4 (C-3a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 8.2, 8.6. — GC/EI-MS: *t*_R = 7.27 min (A); *m/z* (%) = 291 (100) [M⁺ – CH₃], 233 (56) [M – C₃H₅O₂]⁺, Molekülpeak nicht detektiert.

Spezifische optische Drehung (DMSO, *c* = 1.00): [α]_D²⁰ = –15.5.

C ₁₆ H ₂₆ O ₂ Si ₂ (306.55)	Ber.	C 62.69	H 8.55
	Gef.	C 62.7	H 8.6

(2S,4S)- und (2R,4S)-2,4-Dimethyl-2-(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3-dioxolan (19c und 19d)

Ein Gemisch aus **15** (1.00 g, 4.02 mmol), (2*S*)-Propan-1,2-diol (613 mg, 8.06 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (50.0 mg, 263 μmol) und Toluol (100 ml) wurde am Wasserabscheider 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung mit Diethylether (100 ml) und einer kalt gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) versetzt und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 70 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das so erhaltene Gemisch aus den Diastereomeren **19c** und **19d** wurde mittels präparativer Säulenchromatographie getrennt (Säulendimensionen, 35 × 5 cm; Kieselgel, 270 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat/Triethylamin (94:6:1 (v/v/v))). Diejenigen Fraktionen, die **19c** enthielten (GC-Kontrolle), wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Ebenso wurde mit den Fraktionen verfahren, die **19d** enthielten (GC-Kontrolle). Die beiden so erhaltenen farblosen Öle wurden jeweils durch Kugelrohrdestillation gereinigt (100–110 °C/0.02 mbar). Verbindung **19c** wurde als farbloses Öl in 49%iger Ausbeute (bezogen auf **15**) erhalten (610 mg, 1.99 mmol); Verbindung **19d** wurde als farbloses Öl in 26%iger Ausbeute (bezogen auf **15**) erhalten (326 mg, 1.06 mmol).

Daten für (2*S*,4*S*)-**19c**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit denjenigen für **19a** überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, *c* = 1.00): [α]_D²⁰ = +23.9.

C ₁₆ H ₂₆ O ₂ Si ₂ (306.55)	Ber.	C 62.69	H 8.55
	Gef.	C 62.6	H 8.6

Daten für (2*R*,4*S*)-**19d**: Die spektroskopischen Daten stimmten mit denjenigen für **19b** überein.

Spezifische optische Drehung (DMSO, $c = 1.00$): $[\alpha]_D^{20} = +15.5$.

C ₁₆ H ₂₆ O ₂ Si ₂ (306.55)	Ber.	C 62.69	H 8.55
	Gef.	C 62.8	H 8.6

4,6,6,7,8,8-Hexamethyl-6,8-disila-1,3,4,6,7,8-hexahydrocyclopenta[g]isochromen (21)
(*Disila-galaxolide*)

Eine Mischung aus **79** (200 mg, 541 μ mol), Palladium(II)acetat (12.1 mg, 53.9 μ mol), Triphenylphosphin (35.5 mg, 135 μ mol), Cäsiumcarbonat (177 mg, 543 μ mol) und DMF (12 ml) wurde 5 h bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde mit Wasser (50 ml) und Diethylether (50 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 \times 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Methanol (15 ml) gelöst. Nach Zugabe von Palladium/Kohle (10% Palladium, 75 mg) wurde die entstandene Suspension 4 d unter einer Wasserstoffatmosphäre bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μ m), der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan (4:1 (v/v), 200 ml) gewaschen, Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 2 \times 30 cm; Kieselgel, 45 g (15–40 μ m); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (96:4 (v/v))). Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (0.01 mbar, 20 °C, 80 min), wodurch **21** als farbloses Öl in 41%iger Ausbeute erhalten wurde (65.0 mg, 224 μ mol). Es wurde ein Gemisch aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 10:7 (**21a**:**21b**) isoliert, jedoch erfolgte keine Auftrennung; die zwei unterschiedlichen NMR-Datensätze sind im Folgenden angegeben.

Daten für **21a**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆) $\delta = -0.30$ (q, ³ $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1 H, SiCH(CH₃)Si), 0.33 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.37 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.40 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.43 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.25 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 3 H, SiCH(CH₃)Si), 1.30 (d, ³ $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3 H, CCH(CH₃)CH₂O), 2.75–2.83 (m, 1 H, *H*-4), 3.63–3.66 (m, 1 H, *H*-3a), 3.83–3.87 (m, 1 H, *H*-3b), 4.75–4.87 (m, 2 H, *H*-1), 7.14–7.15 (m, 1 H, *H*-9), 7.52 (s, 1 H, *H*-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.8$ (Si(CH₃)₂), -2.70 (Si(CH₃)₂), -0.45 (Si(CH₃)₂), 0.38 (Si(CH₃)₂),

4.00 (SiCH(CH₃)Si), 8.61 (SiCH(CH₃)Si), 19.8 (CCH(CH₃)CH₂O), 32.6 (C-4), 68.8 (C-1), 71.47 (C-3), 128.2 (C-9), 131.7 (C-5), 135.80 (C-9a), 140.01 (C-4a), 146.79 (C-5a), 147.46 (C-8a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 9.37, 9.41.

Daten für **21b**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆) δ = -0.29 (q, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, SiCH(CH₃)Si), 0.35 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.37 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.39 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.42 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.26 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3 H, SiCH(CH₃)Si), 1.31 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3 H, CCH(CH₃)CH₂O), 2.75–2.83 (m, 1 H, H-4), 3.63–3.66 (m, 1 H, H-3a), 3.83–3.87 (m, 1 H, H-3b), 4.75–4.87 (m, 2 H, H-1), 7.14–7.15 (m, 1 H, H-9), 7.51 (s, 1 H, H-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.69 (Si(CH₃)₂), -2.6 (Si(CH₃)₂), -0.51 (2 C, Si(CH₃)₂), 4.03 (SiCH(CH₃)Si), 8.58 (SiCH(CH₃)Si), 19.9 (CCH(CH₃)CH₂O), 32.6 (C-4), 68.8 (C-1), 71.46 (C-3), 128.3 (C-9), 131.8 (C-5), 135.79 (C-9a), 139.99 (C-4a), 146.76 (C-8a), 147.45 (C-5a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 9.28, 9.35.

GC/EI-MS: *t*_R = 10.2 min (A); *m/z* (%) = 290 (23) [M⁺], 275 (100).

C ₁₆ H ₂₆ OSi ₂ (290.55)	Ber.	C 66.14	H 9.02
	Gef.	C 66.3	H 9.1

rac-4,6,6,8,8-Pentamethyl-6,8-disila-1,3,4,6,7,8-hexahydrocyclopenta[g]isochromen (22)

Eine Mischung aus **83** (400 mg, 1.13 mmol), Palladium(II)acetat (28.0 mg, 125 μmol), Triphenylphosphin (74.0 mg, 282 μmol), Cäsiumcarbonat (367 mg, 1.13 mmol) und DMF (20 ml) wurde 4 h bei 110 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde mit Wasser (50 ml) und Diethylether (50 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Methanol (20 ml) gelöst. Nach Zugabe von Palladium/Kohle (300 mg, 10% Palladium) wurde die entstandene Suspension 2 d unter einer Wasserstoffatmosphäre bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (120 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan (4:1 (v/v), 490 ml) gewaschen, Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 3.5 × 60 cm; Kieselgel, 190 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (96:4 (v/v))). Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (2 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 3 d bei -20 °C), wodurch **22** nach Filtration und

Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 51%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (159 mg, 5.75 μ mol); Smp. 52–54 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.07$ (s, 2 H, SiCH_2Si), 0.405 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.412 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.44 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.45 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3 H, CHCH_3), 2.76–2.82 (m, 1 H, $H-4$), 3.65 (dd, $^2J_{\text{AB}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 1 H, $H-3a$), 3.85 (dd, $^2J_{\text{AB}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, 1 H, $H-3b$), 4.78 (δ_A) und 4.85 (δ_B) (AB-Spinsystem, $^2J_{\text{AB}} = 15.0$ Hz, 2 H, $H-1$), 7.15 (s, 1 H, $H-9$), 7.52 (s, 1 H, $H-5$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.2$ (SiCH_2Si), 0.72 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.75 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.83 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.9 (CHCH_3), 32.6 ($C-4$), 68.8 ($C-1$), 71.5 ($C-3$), 127.9 ($C-9$), 131.5 ($C-5$), 135.7 ($C-9a$), 139.9 ($C-4a$), 147.5 ($C-8a$), 148.2 ($C-5a$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.16$, 8.21. — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 9.15$ min (A); m/z (%) = 276 (18) [M^+], 261 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$ (276.53)	Ber.	C 65.15	H 8.75
	Gef.	C 64.9	H 8.5

(3E,5E)-5,6-Bis(trimethylsilyl)-3,5-hexadien-2-on (23b)

Eine Mischung aus **87** (200 mg, 951 μ mol), Chlordimethylsilan (270 mg, 2.85 mmol), einer 0.1 M Lösung von H_2PtCl_6 in *iso*-Propanol (15.0 μ l, 1.50 μ mol $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und THF (4 ml) wurde 3 d bei 20 °C gerührt. Diese Synthese wurde bei gleicher Ansatzgröße dreimal parallel durchgeführt. Zu den vereinigten Reaktionslösungen wurde bei 0 °C innerhalb von 10 min eine 3 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (19.2 ml, 57.6 mmol MeMgBr) getropft, die Reaktionsmischung wurde anschließend 1 h bei 0 °C und dann 36 h bei 20 °C gerührt. Die Mischung wurde unter kräftigem Rühren vorsichtig in eine Mischung aus gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung und Eis (200 ml) gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3×70 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde in Methanol (10 ml) aufgenommen und die resultierende Lösung wurde bei 20 °C mit 0.5 M Salzsäure (6.0 ml, 3 mmol HCl) versetzt. Nach 19-stündigem Rühren bei 20 °C wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter wässriger Natriumcarbonat-Lösung (50 ml) und Diethylether (50 ml) versetzt, die organische Phase wurde abgetrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3×50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 60 \times 3.5 cm; Kieselgel, 190 g (35–

70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (96:4 (v/v))). Die Säulenchromatographie wurde ein weiteres Mal wiederholt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan kristallisiert (3 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 6 d bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$), wodurch **23b** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min) in 31%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (210 mg, 873 μmol); Smp. 35–36 $^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.25$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.28 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.06 (s, 3 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 6.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 16.3\text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$), 6.80 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$), 7.80 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 16.3\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0\text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CCH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.8$ (3 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.3 (3 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 27.0 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 130.8 ($\text{CH}=\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$), 144.8 ($\text{CH}=\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$), 154.3 ($\text{CH}=\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$), 159.1 ($\text{CH}=\text{CCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$), 196.4 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.3, -4.2$. — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 7.20\text{ min}$ (B); m/z (%) = 240 (15) [M^+], 73 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$ (240.49)	Ber.	C 59.93	H 10.06
	Gef.	C 59.7	H 10.0

1,3-Diethinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (24)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [41] 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 (25)

Diese Verbindung wurde bereits in der Literatur^[11] beschrieben, aber eine detaillierte experimentelle Vorschrift sowie die Angabe von analytischen Daten fehlten, weshalb diese nun an dieser Stelle aufgeführt sind.

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (80 ml, 200 mmol *n*-Butyllithium) wurde unter Rühren bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 30 min zu einer Lösung von Propin (9.05 g, 226 mmol) in Diethylether (250 ml) getropft und die entstandene Suspension 90 min bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Eine Lösung von **29** (37.2 g, 200 mmol) in Diethylether (150 ml) wurde innerhalb von 1 h bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ zu der Reaktionsmischung getropft. Die resultierende Mischung wurde innerhalb von 4 h auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (100 ml, 200 mmol HCl) wurde innerhalb von 45 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zu der Reaktionsmischung getropft und die entstandene Suspension 30 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und dann 90 min bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Der entstandene Feststoff

wurde abfiltriert und mit *n*-Hexan (2 × 50 ml) gewaschen, Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt, wodurch **25** in einer Ausbeute von 89% als farblose Flüssigkeit erhalten wurde (29.6 g, 178 mmol); Sdp. 66–68 °C/5 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.12 (s, 12 H, C(CH₃)₂), 1.51 (s, 3 H, C≡CH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -4.0 (C≡CH₃), 24.6 (4 C, C(CH₃)₂), 82.5 (2 C, C(CH₃)₂), BC nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 23.5. — GC/EI-MS: *t*_R = 3.10 min (A); *m/z* (%) = 166 (3) [M⁺], 67 (100).

C ₉ H ₁₅ BO ₂ (166.03)	Ber.	C 65.11	H 9.11
	Gef.	C 64.8	H 9.3

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1,1,3,3,6-pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan (26)

Iod (13.0 mg, 51.2 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (32.0 mg, 489 μmol) in Acetonitril (20 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Dann wurden Verbindung **25** (1.66 g, 10.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI₂) bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben. Nach Erhitzung der Reaktionsmischung auf 40 °C wurde innerhalb von 10 min unter Rühren tropfenweise mit **24** (912 mg, 5.00 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 40 °C und dann 18 h bei 20 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 170 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde in Triethylamin (1 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 5 cm; Kieselgel, 180 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Diethylether (3:1 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Feststoff wurde aus *n*-Pentan umkristallisiert (3 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 3 h bei -20 °C), wodurch **26** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 31%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (546 mg, 1.57 mmol); Smp. 98–100 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.42 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.48 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.26 (s, 12 H, C(CH₃)₂), 2.92 (s, 3 H, CCH₃), 7.56 (s, 1 H, *H*-7), 8.67 (s, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.1 (2 C, Si(CH₃)₂), 1.2 (2 C, Si(CH₃)₂), 22.9 (CCH₃), 24.9 (4 C, C(CH₃)₂), 83.4 (2 C, C(CH₃)₂), 128.3 (*C*-6), 132.8 (*C*-7), 139.5 (*C*-4), 144.2 (*C*-3a), 145.8 (*C*-6), 152.1 (*C*-7a), BC (*C*-5) nicht detektiert. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ =

14.1, 14.9. — ^{11}B -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.1$. — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 8.72$ min (A); m/z (%) = 348 (8) [M^+], 333 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{BO}_3\text{Si}_2$ (348.40)	Ber.	C 58.61	H 8.39
	Gef.	C 58.7	H 8.4

Methyl-4-[1-(trifluormethylsulfonyloxy)vinyl]benzoat (27)

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

Methyl-4-[1-(1,1,3,3,6-pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)vinyl]benzoat (28)

Eine 2 M Lösung von Natriumcarbonat in Wasser (4.15 ml, 8.30 mmol Na_2CO_3), **26** (500 mg, 1.44 mmol) und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (42.0 mg, 59.8 μmol) wurden zu einer Lösung von **27** (373 mg, 1.20 mmol) in THF (20 ml) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 2 h bei 20 °C gerührt wurde, wurde erneut **27** (175 mg, 564 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 17 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) und Diethylether (40 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 \times 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter Normaldruck destillativ entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 35 \times 5 cm; Kieselgel, 270 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:2 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter Normaldruck destillativ entfernt und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan kristallisiert (4 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 6 d bei –20 °C), wodurch **28** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 75%iger Ausbeute (einschließlich Aufarbeitung der Mutterlauge) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (412 mg, 1.08 mmol); Smp. 123–125 °C. — ^1H -NMR (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.34$ (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.36 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.03 (br. s, 3 H, CCH_3), 3.88 (s, 3 H, OCH_3), 5.33 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 5.89 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 7.33–7.37 (m, 2 H, *H*-3 und *H*-5, Phe), 7.40–7.419 (m, 1 H, *H*-7, Ind), 7.420–7.43 (m, 1 H, *H*-4, Ind), 7.93–7.96 (m, 2 H, *H*-2 und *H*-6, Phe). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.1$ (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.2 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 20.4 (CCH_3), 52.3 (OCH_3), 117.3 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 126.8 (2 C, *C*-3 und *C*-5, Phe), 129.6 (*C*-1, Phe), 129.9 (2 C, *C*-2 und *C*-6, Phe), 132.6 (*C*-4, Ind), 133.1 (*C*-7, Ind), 137.2 (*C*-6, Ind), 142.2 (*C*-5, Ind), 145.4 (*C*-4, Phe), 145.9 (*C*-7a, Ind), 148.3 (*C*-3a, Ind),

149.6 ($C=CH_2$), 167.0 ($C(O)OCH_3$). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.7, 15.0$. — GC/EI-MS: $t_R = 11.3$ min (A); m/z (%) = 382 (14) [M^+], 367 (100).

$C_{21}H_{26}O_3Si_2$ (382.61)	Ber.	C 65.92	H 6.85
	Gef.	C 65.9	H 6.7

4,4,5,5-Tetramethyl-2-propyloxy-1,3,2-dioxaborolan (29)

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

1,1-Bis(ethinyldimethylsilyl)methan (30)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [44] dargestellt, allerdings fehlte dort sowohl die Angabe von detaillierten experimentellen sowie von analytischen Daten, weshalb diese nun an dieser Stelle angegeben werden.

Zu einer Lösung von 1,1-Bis(chlordimethylsilyl)methan^[45] (38.2 g, 190 mmol) in THF (100 ml) wurde bei 0 °C innerhalb von 1 h unter Rühren eine 0.5 M Lösung von Ethinylmagnesiumbromid in THF (800 ml, 400 mmol $HC\equiv CMgBr$) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C und anschließend 17 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von kalt gesättigter wässriger Ammoniumchlorid-Lösung (400 ml) und Diethylether (300 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (2×300 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert, wodurch **30** in einer Ausbeute von 85% als farblose Flüssigkeit erhalten wurde (29.3 g, 162 mmol); Sdp. 87–89 °C/74 mbar. — 1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.03$ (s, 2 H, $SiCH_2Si$), 0.37 (s, 12 H, $Si(CH_3)_2$), 2.19 (s, 2 H, $C\equiv CH$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.9$ (4 C, $Si(CH_3)_2$), 3.0 ($SiCH_2Si$), 90.3 (2 C, $C\equiv CH$), 94.4 (2 C, $C\equiv CH$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -17.7$.

$C_9H_{16}Si_2$ (180.40)	Ber.	C 59.92	H 8.94
	Gef.	C 59.5	H 9.0

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1,1,3,3,6-pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan (31)

Iod (17.0 mg, 134 μ mol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (40.0 mg, 612 μ mol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Dann wurden Verbindung **25** (1.66 g, 10.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μ mol CoI_2) bei 20 °C

nacheinander in je einer Portion zugegeben. Nach Erhitzen der Reaktionsmischung auf 50 °C wurde innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit **30** (902 mg, 5.00 mmol) langsam versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 50 °C und dann von 30 min bei 20 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 µm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 180 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde in Triethylamin (1 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 µm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (96:4 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der so Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (8 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 19 h bei –20 °C), wodurch **31** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 46%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (805 mg, 2.32 mmol); Smp. 153–155 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.05 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.38 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.43 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.30 (s, 12 H, C(CH₃)₂), 2.91–2.93 (m, 3 H, CCH₃), 7.59–7.65 (m, 1 H, *H*-7), 8.68 (br. s, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –2.2 (SiCH₂Si), 0.5 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.7 (2 C, Si(CH₃)₂), 22.9 (CCH₃), 24.9 (4 C, C(CH₃)₂), 83.3 (2 C, C(CH₃)₂), 133.6 (*C*-7), 140.4 (*C*-4), 145.4 (*C*-6), 146.0 (*C*-3a), 154.1 (*C*-7a), BC (*C*-5) nicht detektiert. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 8.3, 8.4. — ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 31.0. — GC/EI-MS: *t*_R = 9.27 min (A); *m/z* (%) = 346 (10) [M⁺], 331 (100).

C ₁₈ H ₃₁ BO ₂ Si ₂ (346.42)	Ber.	C 62.41	H 9.02
	Gef.	C 62.5	H 9.0

Methyl-4-[1-(1,1,3,3,6-pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)vinyl]benzoat (32)

Eine 2 M Lösung von Natriumcarbonat in Wasser (4.18 ml, 8.36 mmol Na₂CO₃), **31** (500 mg, 1.44 mmol) und (Ph₃P)₂PdCl₂ (42.0 mg, 59.8 µmol) wurden bei 20 °C zu einer Lösung von **27** (375 mg, 1.21 mmol) in THF (20 ml) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 2 h bei 20 °C gerührt wurde, wurde erneut **27** (175 mg, 564 µmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 18 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) und Diethylether (40 ml) wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter Normaldruck destillativ entfernt, und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 35 × 5 cm; Kieselgel, 270 g (35–70 µm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:1 (v/v))). Die

relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter Normaldruck destillativ entfernt und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (7 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 6 d bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), wodurch **32** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min) in 75%iger Ausbeute (einschließlich Aufarbeitung der Mutterlauge) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (411 mg, 1.08 mmol); Smp. $157\text{--}159\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.00$ (s, 2 H, SiCH_2Si), 0.29 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.31 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.01 (s, 3 H, CCH_3), 3.88 (s, 3 H, OCH_3), 5.32 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 5.87 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 7.33–7.37 (m, 2 H, *H*-3 und *H*-5, Phe), 7.38–7.396 (m, 1 H, *H*-7, Ind), 7.398–7.41 (m, 1 H, *H*-4, Ind), 7.92–7.96 (m, 2 H, *H*-2 und *H*-6, Phe). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.2$ (SiCH_2Si), 0.6 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.7 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 20.3 (CCH_3), 52.3 (OCH_3), 117.2 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 126.8 (2 C, *C*-3 und *C*-5, Phe), 129.6 (*C*-1, Phe), 129.9 (2 C, *C*-2 und *C*-6, Phe), 133.4 (*C*-4, Ind), 133.9 (*C*-7, Ind), 136.6 (*C*-6, Ind), 141.8 (*C*-5, Ind), 145.5 (*C*-4, Phe), 148.2 (*C*-7a, Ind), 149.7 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 150.6 (*C*-3a, Ind), 167.0 ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.6, 8.7$. — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 11.8\text{ min}$ (A); m/z (%) = 380 (14) [M^+], 365 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$ (380.63)	Ber.	C 69.42	H 7.41
	Gef.	C 69.3	H 7.5

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 (33)

Iod (17.0 mg, $134\text{ }\mu\text{mol}$) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (40.0 mg, $612\text{ }\mu\text{mol}$) in Acetonitril (10 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Dann wurden Verbindung **25** (1.66 g, 10.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, $125\text{ }\mu\text{mol CoI}_2$) bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nacheinander in je einer Portion zugegeben. Nach Erhitzung der Reaktionsmischung auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde innerhalb von 5 min unter Rühren tropfenweise mit **34** (972 mg, 5.00 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 30 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach der Zugabe von Natriumcarbonat (100 mg, $943\text{ }\mu\text{mol}$) wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (60 g, $63\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 100 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (1 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, $35 \times 4\text{ cm}$; Kieselgel, 180 g ($35\text{--}70\text{ }\mu\text{m}$); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (96:4 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, Aktivkohle (150 mg)

wurde zugegeben, und die erhaltene Suspension wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde heiß über Kieselgel filtriert (60 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit *n*-Hexan/Ethylacetat gewaschen (96:4 (v/v), 150 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, und die resultierende Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von 2 ml eingengt. Das Produkt kristallisierte aus dieser Lösung (Kristallisation bei 20 °C innerhalb von 2 h) und wurde anschließend aus *n*-Pentan (5 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 24 h bei –20 °C) umkristallisiert, wodurch **33** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 48%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (865 mg, 2.40 mmol); Smp. 133–134 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.36 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.38 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (s, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.23 (s, 12 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.87–2.89 (m, 3 H, CCH_3), 7.57–7.61 (m, 1 H, *H*-4), 8.58 (s, 1 H, *H*-1). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = –1.5 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), –1.3 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 8.0 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 8.2 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 22.8 (CCH_3), 24.9 (4 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 83.3 (2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 135.3 (*C*-1), 141.2 (*C*-3), 142.0 (*C*-4), 144.8 (*C*-4a), 149.2 (*C*-8a), BC (*C*-2) nicht detektiert. — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ = –7.1, –7.4. — $^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6): δ = 31.3. — GC/EI-MS: t_{R} = 9.14 min; m/z (%) = 360 (23) [M^+], 345 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BO}_2\text{Si}_2$ (360.45)	Ber.	C 63.31	H 9.23
	Gef.	C 63.2	H 9.1

1,2-Bis(ethinyldimethylsilyl)ethan (34)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [44b] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

1,3-Bis-(1',1',3',3'-tetramethy-2'-oxa-1',3'-disilaindan-6'-yl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (35)
 Iod (15.0 mg, 59.1 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (40.0 mg, 612 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **24** (912 mg, 5.00 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI_2) zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 10 h unter Rückfluss erhitzt und dann 72 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 500 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (190–200 °C/0.02 mbar) gereinigt, wodurch **35** als farbloser Feststoff in

39%iger Ausbeute erhalten wurde (356 mg, 651 μ mol); Smp. 73–74 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.46 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.47 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.54 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.64 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, *H-4*), 7.84 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2 H, *H-5*), 8.15 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2 H, *H-7*). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 1.0 (6 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.1 (6 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 130.7 (2 C, *C-4*), 133.9 (2 C, *C-5*), 135.9 (2 C, *C-7*), 140.5 (2 C, *C-6*), 147.8 (2 C, *C-7a*), 149.9 (2 C, *C-3a*). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = -0.7 (2 Si, *C-6-Si(CH₃)₂-OSi(CH₃)₂-C-6'*), 14.4 (2 Si, *C-3a-Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂-C-7a*), 14.6 (2 Si, *C-3a'-Si(CH₃)₂-OSi(CH₃)₂-C-7a'*). — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 11.9$ min (A); m/z (%) = 547 (9) [M^+], 73 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Si}_6$ (547.11)	Ber.	C 52.69	H 7.74
	Gef.	C 52.4	H 7.8

1,1-Bis-[1',1'-dimethyl-1'-(1'',1'',3'',3''-tetramethyl-1'',3''-disilaindan-6''-yl)silyl]methan (36)

Iod (15.0 mg, 59.1 μ mol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (40.0 mg, 612 μ mol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **30** (902 mg, 5.00 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μ mol CoI_2) zugegeben, und die entstandene Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μ m) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 500 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (200–240 °C/0.02 mbar) gereinigt, wodurch **36** als farbloser Feststoff in 47%iger Ausbeute erhalten wurde (422 mg, 780 μ mol); Smp. 63–64 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.06 (s, 4 H, SiCH_2Si), 0.41 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.43 (s, 14 H, SiCH_2Si , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.45 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.68–7.72 (m, 4 H, *H-4* und *H-5*), 8.07–8.09 (m, 2 H, *H-7*). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = -2.4 (2 C, SiCH_2Si), 0.0 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.6 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.7 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.3 (SiCH_2Si), 131.5 (2 C, *C-4* oder *C-5*), 134.0 (2 C, *C-4* oder *C-5*), 136.9 (2 C, *C-7*), 141.3 (2 C, *C-6*), 149.4 (2 C, *C-3a* oder *C-7a*), 151.0 (2 C, *C-3a* oder *C-7a*). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = -4.1 (2 Si, *C-6-Si(CH₃)₂CH₂Si(CH₃)₂-C-6'*), 8.5 (2 Si, *C-3a-Si(CH₃)₂CH₂Si(CH₃)₂-C-7a*), 8.7 (2 Si, *C-3a-Si(CH₃)₂CH₂Si(CH₃)₂-C-7a*). — GC/EI-MS: t_{R} (A) = 12.8 min; m/z (%) = 541(13) [M^+], 263 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{Si}_6$ (541.19)	Ber.	C 59.92	H 8.94
	Gef.	C 59.9	H 8.8

1,2-Bis-[1',1'-dimethyl-1'-(1'',1'',3'',3''-tetramethyl-1'',3''-disilaindan-6''-yl)silyl]ethan (37)
 Iod (15.0 mg, 59.1 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (40.0 mg, 612 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **34** (972 mg, 5.00 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI_2) zugegeben und die entstandene Reaktionsmischung 3 d unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 500 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (0.02 mbar, 240–260 °C) gereinigt, wodurch **37** als farbloser Feststoff in 46%iger Ausbeute erhalten wurde (453 mg, 777 μmol); Smp. 90–92 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.36 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.39 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.40 (s, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.92 (s, 4 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.13 (s, 8 H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 7.61–7.65 (m, 4 H, *H*-4 und *H*-5), 7.98–8.00 (m, 2 H, *H*-7). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = –3.5 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), –1.4 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) –1.3 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.8 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 7.9 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 8.3 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 133.1 (2 C, *C*-4 oder *C*-5), 133.8 (2 C, *C*-4 oder *C*-5), 138.8 (2 C, *C*-6), 138.9 (2 C, *C*-7), 144.7 (2 C, *C*-3a oder *C*-7a), 146.4 (2 C, *C*-3a oder *C*-7a). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = –7.5 (*C*-3a– $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}-7a), –7.4 (*C*-3a'– $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}-7a'), –1.7 (*C*-6– $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}-6'). — GC/EI-MS: t_{R} = 18.4 min (A); m/z (%) = 583 (3) [M^+], 277 (100).$$$

$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Si}_6$ (583.27)	Ber.	C 61.78	H 9.33
	Gef.	C 61.7	H 9.4

rac-2-(2-Propin-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (38)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [14] dargestellt (Pyridinium-*p*-toluolsulfonat wurde durch *p*-Toluolsulfonsäure ersetzt.). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

rac-1,1,3,3-Tetramethyl-5-[(tetrahydropyran-2-yloxy)methyl]-2-oxa-1,3-disilaindan (39)

Iod (26.0 mg, 102 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (65.0 mg, 994 μmol) in Acetonitril (20 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **24** (1.83 g, 10.0 mmol), **38** (1.95 g, 13.9 mmol) und eine 0.1 M Lösung von

Cobalt(II)iodid in Acetonitril (2.50 ml, 250 μmol CoI_2) zugegeben. Als nach 3 min die Reaktionsmischung zu Sieden begann, wurde mit einem Wasserbad auf 30 °C gekühlt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 30 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 150 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (2 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 \times 5 cm; Kieselgel, 270 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:4 (v/v))). Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der so Rückstand wurde im Vakuum (0.01 mbar, 60 °C, 2 h) getrocknet, wodurch **39** als farbloses Öl in 63%iger Ausbeute erhalten wurde (2.05 g, 6.36 mmol). — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.437 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.442 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.46 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.33–1.42 (m, 2 H, *H*-4a und *H*-5a, THP), 1.44–1.54 (m, 1 H, *H*-5b, THP), 1.66–1.80 (m, 2 H, *H*-3, THP), 1.84–1.94 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 3.52–3.57 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 3.97–4.00 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 4.64 (δ_A) und 5.01 (δ_B) (AB-Spinsystem, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 2 H, CCH_2O), 4.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 1 H, *H*-2, THP), 7.56–7.59 (m, 1 H, *H*-7, Ind), 7.59–7.62 (m, 1 H, *H*-6, Ind), 7.75–7.77 (m, 1 H, *H*-4, Ind). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6) δ = 1.09 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.5 (*C*-4, THP), 25.9 (*C*-5, THP), 30.9 (*C*-3, THP), 61.6 (*C*-6, THP), 69.1 (CCH_2O), 97.7 (*C*-2, THP), 129.2 (*C*-6, Ind), 130.7 (*C*-4, Ind), 131.3 (*C*-7, Ind), 139.8 (*C*-5, Ind), 147.6 (*C*-7a, Ind), 148.8 (*C*-3a, Ind). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CD_2Cl_2) δ = 14.4, 14.5. — GC/EI-MS: $t_R = 9.06$ min (A); m/z (%) = 322 (1) [M^+], 223 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}_2$ (322.55)	Ber.	C 59.58	H 8.12
	Gef.	C 59.4	H 8.4

(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanol (40)

Methode A: Iod (26.0 mg, 102 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (65.0 mg, 994 μmol) in Acetonitril (20 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **24** (1.83 g, 10.0 mmol), **41** (787 mg, 14.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (2.50 ml, 250 μmol CoI_2) zugegeben. Nach 2 min siedete die Reaktionsmischung, weshalb mit einem Wasserbad auf 20 °C gekühlt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 70 min bei 20 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v),

150 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (2 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulen-dimensionen, 30 × 4 cm; Kieselgel, 150 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (7 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 2 d bei –20 °C), wodurch **40** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 36%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (856 mg, 3.59 mmol); Smp. 58–60 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.34 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.35 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.94 (br. s, 1 H, CH₂OH), 4.69 (s, 2 H, CH₂OH), 7.39–7.41 (m, 1 H, *H*-6), 7.57–7.59 (m, 2 H, *H*-4 und *H*-7). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 1.04 (2 C, Si(CH₃)₂), 1.06 (2 C, Si(CH₃)₂), 65.5 (CH₂OH), 128.1 (*C*-6), 129.7 (*C*-4), 131.4 (*C*-7), 142.2 (*C*-5), 147.7 (*C*-7a), 149.0 (*C*-3a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.86, 14.93. — GC/EI-MS: *t*_R = 6.40 min (A); *m/z* (%) = 238 (7) [M⁺], 223 (100).

C ₁₁ H ₁₈ O ₂ Si ₂ (238.43)	Ber.	C 55.41	H 7.61
	Gef.	C 55.3	H 7.6

Methode B: Zu einer Lösung von **39** (3.76 g, 11.7 mmol) in Methanol (60 ml) wurde bei 20 °C 0.5 M Salzsäure (2.33 ml, 1.17 mmol HCl) gegeben und die Reaktionsmischung 20 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von Natriumcarbonat (500 mg, 4.72 mmol) wurde 10 min bei 20 °C gerührt, anschließend wurden die Feststoffe abfiltriert, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (13 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 3 d bei –20 °C), wodurch **40** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 85%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (2.36 g, 9.90 mmol). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des gemäß Methode A erhaltenen Produkts überein.

C ₁₁ H ₁₈ O ₂ Si ₂ (238.43)	Ber.	C 55.41	H 7.61
	Gef.	C 55.5	H 7.6

2-Propin-1-ol (41)

Verbindung **41** stand als Handelsprodukt (Aldrich und Acros) zur Verfügung, wurde jedoch vor Verwendung in einer [2+2+2]-Cycloaddition destilliert und anschließend unter einer Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

rac-2-(2-Butin-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (42)

Verbindung **42** wurde in Anlehnung an Lit. [15] dargestellt (Aluminiumtrichlorid wurde durch *p*-Toluolsulfonsäure ersetzt). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

rac-1,1,3,3,6-Pentamethyl-5-[(tetrahydropyran-2-yloxy)methyl]-2-oxa-1,3-disilaindan (43)

Iod (52.0 mg, 204 μ mol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (130 mg, 1.99 mmol) in Acetonitril (40 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **24** (3.65 g, 20.0 mmol), **42** (4.32 g, 28.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (5.00 ml, 500 μ mol CoI₂) zugegeben, woraufhin die Reaktionsmischung zu sieden begann, weshalb mit einem Wasserbad auf 30 °C gekühlt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 30 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μ m), und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 150 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (1 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 5 cm; Kieselgel, 270 g (35–70 μ m); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:3 (v/v))); die Säulenchromatographie wurde ein weiteres Mal wiederholt. Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (0.01 mbar, 60 °C, 1 h) getrocknet, wodurch **43** als farbloses Öl in 70%iger Ausbeute erhalten wurde (4.71 g, 14.0 mmol). —¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.47 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.49 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.33–1.40 (m, 2 H, *H*-4a und *H*-5a, THP), 1.44–1.52 (m, 1 H, *H*-5b, THP), 1.65–1.77 (m, 2 H, *H*-3, THP), 1.83–1.90 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 2.43 (s, 3 H, CCH₃), 3.54–3.58 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 3.96–4.01 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 4.62 (δ_A) und 5.04 (δ_B) (AB-Spinsystem, ²*J*_{HH} = 11.9 Hz, 2 H, CCH₂O), 4.84 (t, ³*J*_{HH} = 3.5 Hz, 1 H, *H*-2, THP), 7.46 (s, 1 H, *H*-7, Ind), 7.85 (s, 1 H, *H*-4, Ind). —¹³C-NMR (125.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.2 (4 C, Si(CH₃)₂), 19.2 (CCH₃), 19.6 (*C*-4, THP), 25.9 (*C*-5, THP), 30.9 (*C*-3, THP), 61.8 (*C*-6, THP), 67.9 (CCH₂O), 98.0 (*C*-2, THP), 131.7 (*C*-4,

Ind), 133.1 (C-7, Ind), 137.9 (C-5, Ind) 138.1 (C-6, Ind), 145.8 (C-3a, Ind), 148.2 (C-7a, Ind). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.3, 14.6$. — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 11.4$ min (B); m/z (%) = 336 (3) [M^+], 237 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_2$ (336.58)	Ber.	C 60.66	H 8.39
	Gef.	C 60.7	H 8.4

(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanol (44)

Methode A: Iod (26.0 mg, 102 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (65.0 mg, 994 μmol) in Acetonitril (20 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **24** (1.83 g, 10.0 mmol), **45** (980 mg, 14.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (2.50 ml, 250 μmol CoI_2) zugegeben. Die Reaktionsmischung begann sofort nach beendeter Zugabe zu siedern, weshalb mit einem Wasserbad auf 30 °C gekühlt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 90 min bei 30 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (90 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 170 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (2 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 4 cm; Kieselgel, 180 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Feststoff wurde aus *n*-Pentan umkristallisiert (7 ml; Kristallisation über einen Zeitraum von 2 d bei –20 °C), wodurch **44** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) als farbloser Feststoff in 43%iger Ausbeute erhalten wurde (1.09 g, 4.32 mmol); Smp. 109–111 °C. — ^1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.327$ (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.330 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.72 (br. s, 1 H, CH_2OH), 2.36 (s, 3 H, CCH_3), 4.71 (s, 2 H, CH_2OH), 7.39 (s, 1 H, *H*-7), 7.57 (s, 2 H, *H*-4). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.05$ (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 (CCH_3), 63.8 (CH_2OH), 130.0 (*C*-4), 133.1 (*C*-7), 137.4 (*C*-6), 140.3 (*C*-5), 146.0 (*C*-3a), 148.0 (*C*-7a). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.0, 15.1$. — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 9.23$ min (B); m/z (%) = 252 (16) [M^+], 237 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2$ (252.46)	Ber.	C 57.09	H 7.99
	Gef.	C 57.1	H 8.0

Methode B: Zu einer Lösung von **43** (2.77 g, 8.32 mmol) in Methanol (20 ml) wurde bei 20 °C 0.5 M Salzsäure (1.65 ml, 825 μmol HCl) gegeben und die Reaktionslösung 18 h bei

20 °C gerührt. Nach Zugabe von Natriumcarbonat (500 mg, 4.72 mmol) wurde die entstandene Suspension 5 min bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen der Feststoffe durch Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (8 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 19 h bei –20 °C), wodurch **44** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 78%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (1.61 g, 6.38 mmol). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des gemäß Methode A erhaltenen Produkts überein.

C ₁₂ H ₂₀ O ₂ Si ₂ (252.46)	Ber.	C 57.09	H 7.99
	Gef.	C 56.8	H 7.9

2-Butin-1-ol (45)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (Aldrich und Acros) zur Verfügung, wurde jedoch vor Verwendung in einer [2+2+2]-Cycloaddition destilliert und anschließend unter einer Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

rac-2-(2-Pentin-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (46)

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

rac-6-Ethyl-1,1,3,3-tetramethyl-5-[(tetrahydropyran-2-yloxy)methyl]-2-oxa-1,3-disilaindan (47)

Iod (26.0 mg, 102 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (65.0 mg, 994 μmol) in Acetonitril (20 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **24** (1.82 g, 10.0 mmol), **46** (2.36 g, 14.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (2.50 ml, 250 μmol CoI₂) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 150 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (2 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel,

100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:2 (v/v))). Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (0.01 mbar, 60 °C, 45 min) getrocknet, wodurch **47** als farbloses Öl in 65%iger Ausbeute erhalten wurde (2.28g, 6.50 mmol). — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.47 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.49 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.34–1.40 (m, 2 H, *H*-4a und *H*-5a, THP), 1.44–1.53 (m, 1 H, *H*-5b, THP), 1.65–1.77 (m, 2 H, *H*-3, THP), 1.82–1.91 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 2.83 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2 H, CH_2CH_3), 3.54–3.60 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 3.96–4.03 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 4.69 (δ_{A}) und 5.11 (δ_{B}) (AB-Spinsystem, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.8 Hz, 2 H, CCH_2O), 4.85 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.4 Hz, 1 H, *H*-2, THP), 7.55 (s, 1 H, *H*-7, Ind), 7.88 (br. s, 1 H, *H*-4, Ind). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6) δ = 1.229 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.231 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 15.9 (CH_2CH_3), 19.6 (*C*-4, THP), 25.9 (*C*-5, THP), 26.1 (CH_2CH_3), 30.9 (*C*-3, THP), 61.8 (*C*-6, THP), 67.5 (CCH_2O), 97.9 (*C*-2, THP), 131.5 (*C*-7, Ind), 132.4 (*C*-4, Ind), 137.2 (*C*-6, Ind), 144.3 (*C*-5, Ind), 145.8 (*C*-3a), 148.4 (*C*-7a, Ind). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = 14.3, 14.5. — GC/EI-MS: t_{R} = 9.24 min (A); m/z (%) 350 (1) [M^+], 251 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_2$ (350.61)	Ber.	C 61.66	H 8.62
	Gef.	C 61.3	H 8.6

(6-Ethyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)methanol (48)

Methode A: Iod (26.0 mg, 102 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (65.0 mg, 994 μmol) in Acetonitril (20 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **24** (1.82 g, 10.0 mmol), **49** (1.18 g, 14.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (2.50 ml, 250 μmol CoI_2) zugegeben. Die Reaktionsmischung begann sofort nach beendeter Zugabe zu sieden, weshalb mit einem Wasserbad auf 30 °C gekühlt wurde. Die Reaktionsmischung wurde 90 min bei 30 °C gerührt, über Kieselgel filtriert (90 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 180 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (1 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 35 \times 3 cm; Kieselgel, 180 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:3 (v/v))). Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (5 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 15 h bei –20 °C), wodurch **48**

nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 43%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (1.15 g, 4.32 mmol); Smp. 86–87 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.32–0.35 (m, 12 H, Si(CH₃)₂), 1.25 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3 H, CCH₂CH₃), 1.72 (br. s, 1 H, CH₂OH), 2.73 (q, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 4.74 (s, 2 H, CH₂OH), 7.43 (s, 1 H, H-7), 7.59 (s, 1 H, H-4). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.09 (2 C, Si(CH₃)₂), 1.14 (2 C, Si(CH₃)₂), 15.6 (CH₂CH₃), 25.8 (CH₂CH₃), 63.4 (CH₂OH), 130.6 (C-4), 131.4 (C-7), 139.6 (C-5), 143.5 (C-6), 145.9 (C-3a), 148.3 (C-7a). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.0, 15.1. — GC/EI-MS: t_R = 7.22 min (A); m/z (%) = 266 (2) [M⁺], 251 (100).

C ₁₃ H ₂₂ O ₂ Si ₂ (266.49)	Ber.	C 58.59	H 8.32
	Gef.	C 58.5	H 8.4

Methode B: Zu einer Lösung von **47** (1.52 g, 4.34 mmol) in Methanol (10 ml) wurde bei 20 °C in einer Portion 0.5 M Salzsäure (870 μl, 434 μmol HCl) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 17 h bei 20 °C gerührt, anschließend mit Natriumcarbonat (500 mg, 4.72 mmol) versetzt und das resultierende Gemisch 5 min bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen der Feststoffe durch Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 4 cm; Kieselgel, 180 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:30 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Feststoff aus *n*-Hexan umkristallisiert (4 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 19 h bei –20 °C), wodurch **48** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 59%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (687 mg, 2.58 mmol). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des gemäß Methode A erhaltenen Produkts überein.

C ₁₃ H ₂₂ O ₂ Si ₂ (266.49)	Ber.	C 58.59	H 8.32
	Gef.	C 58.4	H 8.3

2-Pentin-1-ol (49)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (Aldrich und Acros) zur Verfügung, wurde jedoch vor Verwendung in einer [2+2+2]-Cycloaddition destilliert und anschließend unter einer Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

2-(3-Butin-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (50)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [17] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

1,1,3,3-Tetramethyl-5-[1-(tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-2-oxa-1,3-disilaindan (51)

Iod (13.0 mg, 51.2 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (32.0 mg, 489 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Die Verbindungen **24** (912 mg, 5.00 mmol), **50** (1.09 g, 7.07 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI_2) wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben, woraufhin die Reaktionsmischung 5 min siedete. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 170 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (1 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 35 \times 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (10 mbar, 50 °C, 60 min) getrocknet, wodurch **51** in 50%iger Ausbeute als farbloses Öl erhalten wurde (840 mg, 2.50 mmol). Es wurde ein Gemisch aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 4:1 (**51a**:**51b**) isoliert, jedoch erfolgte keine Auftrennung; die zwei unterschiedlichen NMR-Datensätze sind im Folgenden angegeben.

Daten für **51a**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.44–0.46 (m, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.26–1.36 (m, 1 H, *H*-4a, THP), 1.37–1.49 (m, 2 H, *H*-5, THP), 1.61–1.66 (m, 1 H, *H*-3a, THP), 1.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, OCHCH_3), 1.71–1.82 (m, 1 H, *H*-3b, THP), 1.86–1.95 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 3.48–3.52 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 4.00–4.04 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 4.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz; 1 H, *H*-2, THP), 5.17 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1 H, CHCH_3), 7.58–7.59 (m, 2 H, *H*-6 und *H*-7, Ind), 7.74–7.75 (m, 1 H, *H*-4, Ind). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 1.1 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (*C*-4, THP), 24.8 (OCHCH_3), 25.9 (*C*-5, THP), 31.0 (*C*-3, THP), 61.9 (*C*-6, THP), 73.5 (OCHCH_3), 95.8 (*C*-2, THP), 127.7 (*C*-7, Ind), 129.5 (*C*-4, Ind), 131.6 (*C*-6, Ind), 145.3 (*C*-5, Ind), 147.7 (*C*-7a, Ind), 149.0 (*C*-3a, Ind). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = 14.36, 14.40.

Daten für **51b**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.44–0.46 (m, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.26–1.36 (m, 1 H, *H*-4a, THP), 1.37–1.49 (m, 2 H, *H*-5, THP), 1.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H, OCHCH_3), 1.71–1.82 (m, 2 H, *H*-3, THP), 1.86–1.95 (m, 1H, *H*-4b, THP), 3.36–3.43 (m, 1 H, *H*-6a,

THP), 3.76–3.81 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 5.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1 H, *H*-2, THP), 5.06 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1 H, OCHCH₃), 7.61–7.62 (m, 1 H, *H*-7, Ind), 7.69–7.71 (m, 1 H, *H*-6, Ind), 7.85–7.86 (m, 1 H, *H*-4, Ind). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.1$ (4 C, Si(CH₃)₂), 19.4 (*C*-4, THP), 22.5 (OCHCH₃), 25.8 (*C*-5, THP), 31.3 (*C*-3, THP), 61.6 (*C*-6, THP), 73.4 (OCHCH₃), 96.2 (*C*-2, THP), 127.4 (*C*-7, Ind), 128.8 (*C*-4, Ind), 131.3 (*C*-6, Ind), 146.1 (*C*-5, Ind), 147.1 (*C*-7a, Ind), 148.7 (*C*-3a, Ind). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 14.36, 14.43$. GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 8.36$ min (A); m/z (%) = 336 (1) [M⁺], 235 (100).

C ₁₇ H ₂₈ O ₃ Si ₂ (336.58)	Ber.	C 60.66	H 8.39
	Gef.	C 60.5	H 8.6

rac-1-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (**52**)

Methode A: Iod (55.0 mg, 217 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (130 mg, 1.99 mmol) in Acetonitril (40 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Die Verbindungen **24** (3.65 g, 20.0 mmol), **53** (1.96 g, 29.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (5.00 ml, 500 μmol CoI₂) wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung anschließend 40 min unter Rückfluss erhitzt und dann 3 d bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel filtriert (100 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 240 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (5 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 35 × 5 cm; Kieselgel, 380 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (12 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 3 d bei –20 °C), wodurch **52** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 43%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (2.19 g, 8.67 mmol); Smp. 65–66 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.34$ (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.345 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.347 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3 H, CHCH₃), 1.91 (s, 1 H, OH), 4.90 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H, CHCH₃), 7.39–7.43 (m, 1 H, *H*-6), 7.54–7.58 (m, 1 H, *H*-7), 7.58–7.60 (m, 1 H, *H*-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1.1$ (4 C, Si(CH₃)₂), 25.6 (CHCH₃), 70.7 (CHCH₃), 126.7 (*C*-6), 128.2 (*C*-4), 131.4 (*C*-7), 147.1 (*C*-5), 147.6 (*C*-7a), 149.0 (*C*-3a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 14.8$ (2 Si). — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 6.4$ min (A); m/z (%) = 252 (4) [M⁺], 237 (100).

$C_{12}H_{20}O_2Si_2$ (252.46) Ber. C 57.09 H 7.99
 Gef. C 57.1 H 8.1

Methode B: Zu einer Lösung von **51** (679 mg, 2.02 mmol) in Methanol (10 ml) wurde bei 20 °C 0.5 M Salzsäure (404 μ l, 202 μ mol HCl) gegeben und die Reaktionsmischung 21 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von Natriumcarbonat (300 mg, 2.83 mmol) wurde die entstandene Suspension 10 min bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen der Feststoffe durch Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 \times 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μ m); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (6 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 2 d bei –20 °C), wodurch **52** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 88%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (446 mg, 1.77 mmol). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des gemäß Methode A erhaltenen Produkts überein.

$C_{12}H_{20}O_2Si_2$ (252.46) Ber. C 57.09 H 7.99
 Gef. C 56.8 H 8.2

rac-3-Butin-2-ol (**53**)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (Aldrich und Acros) zur Verfügung, wurde jedoch vor Verwendung in einer [2+2+2]-Cycloaddition destilliert und anschließend unter einer Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

2-(3-Pentin-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (**54**)

Zu einem Gemisch aus **57** (4.00 g, 47.6 mmol) und 3,4-Dihydro-2H-pyran (4.00 g, 47.6 mmol) wurde bei 20 °C unter Rühren in einer Portion *p*-Toluolsulfonsäure (90.0 mg, 473 μ mol) in einer Portion zugegeben. Nach 19-stündigem Rühren bei 20 °C wurde die Reaktionslösung in Diethylether (50 ml) aufgenommen, und die organische Phase mit kalt gesättigter wässrigen Natriumcarbonat-Lösung (3 \times 25 ml) gewaschen und anschließend über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde fraktionierend im Vakuum destilliert, wodurch **54** in 69%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten wurde (5.54 g, 32.9 mmol); Sdp. 67–70 °C/5 mbar. Es wurde ein Gemisch aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 5:1 (**54a**:**54b**)

isoliert, jedoch erfolgte keine Auftrennung; die zwei unterschiedlichen NMR-Datensätze sind im Folgenden angegeben.

Daten für **54a**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.32\text{--}1.48$ (m, 3 H, *H*-4a und *H*-5), 1.59 (d, $^5J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 3 H, CCH_3), 1.627 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.76–1.80 (m, 2 H, *H*-3), 1.82–1.90 (m, 1 H, *H*-4b), 3.48–3.55 (m, 1 H, *H*-6a), 3.81–3.87 (m, 1 H, *H*-6b), 4.85–4.90 (m, 1 H, CHCH_3), 5.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, 1 H, *H*-2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.2$ (CCH_3), 19.6 (*C*-4), 22.8 (CHCH_3), 25.90 (*C*-5), 30.9 (*C*-3), 61.1 (CHCH_3), 61.8 (*C*-6), 80.0 (CCH_3), 80.4 (*CCH*), 95.6 (*C*-2).

Daten für **54b**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.32\text{--}1.48$ (m, 3 H, *H*-4a und *H*-5), 1.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.629 (d, $^5J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 3 H, CCH_3), 1.65–1.73 (m, 1 H, *H*-3), 1.92–2.01 (m, 1 H, *H*-4b), 3.58–3.63 (m, 1 H, *H*-6a), 4.19–4.24 (m, 1 H, *H*-6b), 4.63–4.68 (m, 1 H, CHCH_3), 4.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 1 H, *H*-2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.3$ (CCH_3), 19.1 (*C*-4), 22.4 (CHCH_3), 25.94 (*C*-5), 31.0 (*C*-3), 61.4 (CHCH_3), 62.9 (*C*-6), 79.6 (CCH_3), 81.2 (*CCH*), 96.5 (*C*-2).

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 4.26, 4.29$ min (A); m/z (%) = 168 (1) [M^+], 66 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168.24)	Ber.	C 71.39	H 9.59
	Gef.	C 71.1	H 9.7

1,1,3,3,6-Pentamethyl-5-[1-(tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-2-oxa-1,3-disilaindan (55)

Iod (13.0 mg, 51.2 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (32.0 mg, 489 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Die Verbindungen **24** (912 mg, 5.00 mmol), **54** (1.18 g, 7.01 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI_2) wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben, woraufhin die Reaktionsmischung 3 min siedete. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 20 h bei 20 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 170 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (1 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (0.01 mbar, 60 °C, 2 h) getrocknet, wodurch **55** in 34%iger Ausbeute als farbloses Öl erhalten wurde (601 mg, 1.71 mmol). Es wurde ein Gemisch aus zwei

Diastereomeren im Verhältnis 5:2 (**55a**:**55b**) isoliert, jedoch erfolgte keine Auftrennung; die zwei unterschiedlichen NMR-Datensätze sind im Folgenden angegeben.

Daten für **55a**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.45\text{--}0.51$ (m, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.30–1.47 (m, 3 H, *H*-4a und *H*-5, THP), 1.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.66–1.84 (m, 2 H, *H*-3, THP), 1.86–1.98 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 2.40 (br. s, 3 H, CCH_3), 3.45–3.52 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 3.99–4.06 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 4.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 1 H, *H*-2, THP), 5.45 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1 H, CHCH_3), 7.45–7.46 (m, 1 H, *H*-7, Ind), 8.03 (br. s, 1 H, *H*-4, Ind). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.3$ (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (CCH_3), 19.6 (*C*-4, THP), 23.4 (CHCH_3), 25.9 (*C*-5, THP), 31.0 (*C*-3, THP), 61.8 (*C*-6, THP), 70.1 (CHCH_3), 96.0 (*C*-2, THP), 128.7 (*C*-4, Ind), 133.4 (*C*-7, Ind), 136.6 (*C*-6, Ind), 143.7 (*C*-5, Ind), 146.4 (*C*-7a, Ind), 147.3 (*C*-3a, Ind). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.22, 14.4$.

Daten für **55b**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.45\text{--}0.51$ (m, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.21–1.28 (m, 1 H, *H*-5a, THP), 1.30–1.47 (m, 3.8 H, *H*-4a und *H*-5b, THP), 1.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.73–1.84 (m, 2 H, *H*-3, THP), 1.86–1.98 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 2.43 (br. s, 3 H, CCH_3), 3.33–3.38 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 3.67–3.74 (m, 0.4 H, *H*-6b, THP), 5.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 1 H, *H*-2, THP), 5.28 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H, CHCH_3), 7.45–7.46 (m, 1 H, *H*-7, Ind), 8.19 (br. s, 1 H, *H*-4, Ind). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.3$ (4 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (*C*-4, THP), 19.5 (CCH_3), 21.6 (CHCH_3), 25.8 (*C*-5, THP), 31.2 (*C*-3, THP), 61.5 (*C*-6, THP), 70.3 (CHCH_3), 96.3 (*C*-2, THP), 128.8 (*C*-4, Ind), 133.2 (*C*-7, Ind), 135.2 (*C*-6, Ind), 144.6 (*C*-5, Ind), 146.1 (*C*-7a, Ind), 146.9 (*C*-3a, Ind). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.17, 14.5$.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 8.93, 9.02$ min (A); m/z (%) = 350 (1) [M^+], 223 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_2$ (350.61)	Ber.	C 61.66	H 8.62
	Gef.	C 61.7	H 8.5

rac-1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (**56**)

Methode A: Iod (13.0 mg, 51.2 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (32.0 mg, 489 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Die Verbindungen **24** (912 mg, 5.00 mmol), **57** (588 mg, 6.99 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI_2) wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung siedete 5 min und wurde nach Abkühlen auf 20 °C noch 2 h bei 20 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 150 ml). Filtrat und Wasch-

lösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (1 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:2 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (5 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 3 d bei –20 °C), wodurch **56** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 27%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (354 mg, 1.33 mmol); Smp. 88–89 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.33 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.34 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.350 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.352 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.25 (d, ³J_{HH} = 3.5 Hz, 1 H, OH), 1.42 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3 H, CHCH₃), 2.26 (s, 3 H, CCH₃), 4.90–4.94 (m, 1 H, CHCH₃), 7.41 (s, 1 H, H-7), 8.01 (s, 1 H, H-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 1.21 (Si(CH₃)₂), 1.23 (Si(CH₃)₂), 1.27 (Si(CH₃)₂), 1.29 (Si(CH₃)₂), 19.2 (CHCH₃), 24.3 (CCH₃), 67.0 (CHCH₃), 127.4 (C-4), 133.2 (C-7), 135.2 (C-6), 145.8 (C-5), 146.3 (C-3a oder C-7a), 147.1 (C-3a oder C-7a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.2, 14.6. — GC/EI-MS: t_R = 6.90 min (A); m/z (%) = 266 (5) [M⁺], 251 (100).

C ₁₃ H ₂₂ O ₂ Si ₂ (266.49)	Ber.	C 58.59	H 8.32
	Gef.	C 58.6	H 8.2

Methode B: Zu einer Lösung von **55** (793 mg, 2.26 mmol) in Methanol (10 ml) wurde bei 20 °C 0.5 M Salzsäure (450 μl, 225 μmol HCl) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt und nach Zugabe von Natriumcarbonat (300 mg, 2.83 mmol) weitere 10 min bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen der Feststoffe durch Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (10:2 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und die Lösung wurde unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 2 ml eingengt. Aus dieser konzentrierten Lösung kristallisierte das Produkt aus (Kristallisation über einen Zeitraum von 4 h bei 20 °C), wodurch **56** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 60%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (362 mg, 1.36 mmol). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des gemäß Methode A erhaltenen Produkts überein.

C ₁₃ H ₂₂ O ₂ Si ₂ (266.49)	Ber.	C 58.59	H 8.32
	Gef.	C 58.5	H 8.4

rac-3-Pentin-2-ol (57)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [18] dargestellt (Ethylmagnesiumbromid wurde durch eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan ersetzt). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den Literatur-Werten überein.

1,1,3,3-Tetramethyl-5-[1-(tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-1,3-disilaindan (58)

Iod (13.0 mg, 51.2 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (32.0 mg, 489 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Die Verbindungen **30** (902 mg, 5.00 mmol), **50** (1.08 g, 7.00 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI₂) wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben. Nach 10-minütigem Rühren bei 20 °C wurden erneut Zinkpulver (10.0 mg, 153 mmol) und Iod (5.00 mg, 19.7 mmol) zugegeben, woraufhin die Reaktionsmischung 5 min siedete. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 19 h bei 20 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 150 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (2 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 35 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (40:1 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (10 mbar, 50 °C, 45 min) getrocknet, wodurch **58** in 47%iger Ausbeute als farbloses Öl erhalten wurde (789 mg, 2.36 mmol). Es wurde ein Gemisch aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 5:1 (**58a**:**58b**) isoliert, jedoch erfolgte keine Auftrennung; die zwei unterschiedlichen NMR-Datensätze sind im Folgenden angegeben.

Daten für **58a**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.05 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.38–0.43 (m, 12 H, Si(CH₃)₂), 1.26–1.36 (m, 1 H, *H*-4a, THP), 1.37–1.46 (m, 2 H, *H*-5, THP), 1.60–1.66 (m, 1 H, *H*-3a, THP), 1.67 (d, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 3 H, CHCH₃), 1.70–1.78 (m, 1 H, *H*-3b, THP), 1.87–1.96 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 3.46–3.52 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 4.00–4.05 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 4.73 (t, ³*J*_{HH} = 3.5 Hz, 1 H, *H*-2, THP), 5.18 (q, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 1 H, CHCH₃), 7.55–7.59 (m, 1 H, *H*-6, Ind), 7.64–7.67 (m, 1 H, *H*-7, Ind), 7.79–7.81 (m, 1 H, *H*-4, Ind). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = –2.20 (SiCH₂Si), 0.64 (Si(CH₃)₂), 0.65 (Si(CH₃)₂), 0.67 (Si(CH₃)₂), 0.69 (Si(CH₃)₂), 19.6 (*C*-4, THP), 24.8 (CHCH₃), 26.0 (*C*-5, THP), 31.1 (*C*-3, THP), 61.9 (*C*-6, THP), 73.5 (CHCH₃), 95.8 (*C*-2, THP), 127.4 (*C*-6, Ind), 130.2 (*C*-4, Ind), 132.4 (*C*-7,

Ind), 144.9 (C-5, Ind), 149.6 (C-7a, Ind), 150.8 (C-3a, Ind). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.2, 8.5$.

Daten für **58a**: ^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.06$ (s, 2 H, SiCH_2Si), 0.38–0.43 (m, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.26–1.36 (m, 1 H, H-4a, THP), 1.37–1.46 (m, 2 H, H-5, THP), 1.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H, CHCH_3), 1.70–1.78 (m, 2 H, H-3, THP), 1.87–1.96 (m, 1 H, H-4b, THP), 3.38–3.43 (m, 1 H, H-6a, THP), 3.77–3.82 (m, 1 H, H-6b, THP), 5.03–5.08 (m, 2 H, H-2, THP, und CHCH_3), 7.68–7.69 (m, 2 H, H-6 und H-7, Ind), 7.89 (br. s, 1 H, H-4, Ind). — ^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.16$ (SiCH_2Si), 0.64 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.65 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.67 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.69 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.3 (C-4, THP), 22.5 (CHCH_3), 25.9 (C-5, THP), 31.2 (C-3, THP), 61.4 (C-6, THP), 73.4 (CHCH_3), 96.0 (C-2, THP), 127.2 (C-6, Ind), 129.6 (C-4, Ind), 132.2 (C-7, Ind), 145.7 (C-5, Ind), 148.9 (C-7a, Ind), 150.5 (C-3a, Ind). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.1, 8.4$.

GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 9.00$ min (A); m/z (%) = 334 (1) [M^+], 235 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_2$ (334.61)	Ber.	C 64.61	H 9.04
	Gef.	C 64.3	H 8.9

rac-1-(1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (59)

Methode A: Iod (55.0 mg, 217 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (130 mg, 1.99 mmol) in Acetonitril (40 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Die Verbindungen **30** (3.60 g, 20.0 mmol), **53** (1.96 g, 28.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (5.00 ml, 500 μmol CoI_2) wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde anschließend 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (90 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 400 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (5 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 40 × 5 cm; Kieselgel, 320 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (10 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 19 h bei –20 °C), wodurch **59** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 58%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (2.89 g, 11.5 mmol); Smp. 42–44 °C. — ^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.07$ (s, 2 H, SiCH_2Si), 0.41, (s, 6 H,

Si(CH₃)₂, 0.42, (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 0.43 (s, 3 H, Si(CH₃)₂), 1.44 (d, ³J_{HH} = 3.4 Hz, 1 H, OH), 1.46 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3 H, CHCH₃), 4.70–4.76 (m, 1 H, CHCH₃), 7.44–7.47 (m, 1 H, H-6), 7.61–7.64 (m, 1 H, H-7), 7.74–7.75 (m, 1 H, H-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –2.2 (SiCH₂Si), 0.66 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.68 (2 C, Si(CH₃)₂), 25.7 (CHCH₃), 70.5 (CHCH₃), 126.4 (C-6), 128.9 (C-4), 132.2 (C-7), 147.1 (C-5), 149.2 (C-7a), 150.6 (C-3a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 8.1, 8.5. — GC/EI-MS: t_R = 9.17, 9.27 min (B); m/z (%) = 250 (6) [M⁺], 235 (100).

C ₁₃ H ₂₂ OSi ₂ (250.49)	Ber.	C 62.33	H 8.85
	Gef.	C 62.0	H 9.1

Methode B: Zu einer Lösung von **58** (789 mg, 2.36 mmol) in Methanol (10 ml) wurde bei 20 °C 0.5 M Salzsäure (470 μl, 235 μmol HCl) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde mit Natriumcarbonat (300 mg, 2.83 mmol) versetzt und die entstandene Suspension 15 min bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen der Feststoffe durch Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (4 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 2 d bei –20 °C), wodurch **59** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 86%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (509 g, 2.03 mmol). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des gemäß Methode A erhaltenen Produkts überein.

C ₁₃ H ₂₂ OSi ₂ (250.49)	Ber.	C 62.33	H 8.85
	Gef.	C 62.0	H 8.9

1,1,3,3,6-Pentamethyl-5-[1-(tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-1,3-disilaindan (60)

Iod (13.0 mg, 51.2 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (38.0 mg, 581 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Die Verbindungen **30** (902 mg, 5.00 mmol), **54** (1.18 g, 7.01 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI₂) wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben, woraufhin die Reaktionsmischung 5 min siedete. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung 18 h bei 20 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert (80 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 150 ml). Filtrat und Waschlösungen

wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (2 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 5 cm; Kieselgel, 500 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (0.01 mbar, 70 °C, 10 h) getrocknet, wodurch **60** in 33%iger Ausbeute als farbloses Öl erhalten wurde (576 mg, 1.65 mmol). Es wurde ein Gemisch aus zwei Diastereomeren im Verhältnis 10:3 (**60a**:**60b**) isoliert, jedoch erfolgte keine Auftrennung; die zwei unterschiedlichen NMR-Datensätze sind im Folgenden angegeben.

Daten für **60a**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.07–0.08 (m, 2 H, SiCH₂Si), 0.41–0.45 (m, 12 H, Si(CH₃)₂), 1.30–1.36 (m, 1 H, *H*-4a, THP), 1.37–1.48 (m, 2 H, *H*-5, THP), 1.66 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H, CHCH₃), 1.66–1.84 (m, 1 H, *H*-3, THP), 1.89–1.99 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 2.40 (s, 3 H, CCH₃), 3.45–3.50 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 4.00–4.05 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 4.66 (t, ³J_{HH} = 3.5 Hz, 1 H, *H*-2, THP), 5.45 (q, ³J = 6.5 Hz, 1 H, CHCH₃), 7.51 (s, 1 H, *H*-7, Ind), 8.05 (s, 1 H, *H*-4, Ind). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = –2.2 (SiCH₂Si), 0.69 (Si(CH₃)₂), 0.76 (Si(CH₃)₂), 0.78 (Si(CH₃)₂), 0.82 (Si(CH₃)₂), 19.3 (CHCH₃), 19.4 (*C*-4, THP), 23.4 (CCH₃), 26.0 (*C*-5, THP), 31.1 (*C*-3, THP), 61.8 (*C*-6, THP), 70.2 (CHCH₃), 95.9 (*C*-2, THP), 129.6 (*C*-4, Ind), 134.2 (*C*-7, Ind), 136.2 (*C*-6, Ind), 143.2 (*C*-5, Ind), 148.2 (*C*-7a, Ind), 149.2 (*C*-3a, Ind). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 8.21, 8.23.

Daten für **60b**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.07–0.08 (m, 2 H, SiCH₂Si), 0.45–0.47 (m, 12 H, Si(CH₃)₂), 1.21–1.28 (m, 1 H, *H*-4a, THP), 1.37–1.48 (m, 2 H, *H*-5, THP), 1.49 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3 H, CHCH₃), 1.72–1.84 (m, 2 H, *H*-3, THP), 1.89–1.99 (m, 1 H, *H*-4b, THP), 2.44 (s, 3 H, CCH₃), 3.33–3.37 (m, 1 H, *H*-6a, THP), 3.68–3.74 (m, 1 H, *H*-6b, THP), 5.03 (t, ³J_{HH} = 3.2 Hz, 1 H, *H*-2, THP), 5.27 (q, ³J = 6.5 Hz, 1 H, CHCH₃), 7.53 (s, 1 H, *H*-7, Ind), 8.20 (s, 0.3 H, *H*-4, Ind). — ¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = –2.1 (SiCH₂Si), 0.72 (2 C, Si(CH₃)₂), 0.85 (2 C, Si(CH₃)₂), 19.4 (*C*-4, THP), 19.5 (CHCH₃), 21.6 (CCH₃), 25.9 (*C*-5, THP), 31.2 (*C*-3, THP), 61.4 (*C*-6, THP), 70.5 (CHCH₃), 96.2 (*C*-2, THP), 129.5 (*C*-4, Ind), 134.0 (*C*-7, Ind), 134.9 (*C*-6, Ind), 144.2 (*C*-5, Ind), 147.9 (*C*-7a, Ind), 148.7 (*C*-3a, Ind). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 8.1, 8.23.

GC/EI-MS: *t*_R = 9.27 min (A); *m/z* (%) = 348 (1) [M⁺], 231 (100).

C ₁₉ H ₃₂ O ₂ Si ₂ (348.63)	Ber.	C 65.46	H 9.25
	Gef.	C 65.3	H 9.3

rac-1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (61)

Methode A: Iod (26.0 mg, 102 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (65.0 mg, 950 μmol) in Acetonitril (20 ml) gegeben und diese Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Die Verbindungen **30** (1.80 g, 9.98 mmol), **57** (1.18 mg, 14.0 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (2.50 ml, 250 μmol CoI_2) wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion zugegeben. Nach 10-minütigem Rühren bei 20 °C wurden erneut Zinkpulver (10.0 mg, 153 mmol) und Iod (5.00 mg, 19.7 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min unter Rückfluss erhitzt und dann 19 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (100 g, 63–200 μm) und der Filterkuchen mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 200 ml). Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (2 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 30 \times 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (8 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 20 h bei –20 °C), wodurch **61** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 39%iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten wurde (1.04 g, 3.93 mmol); Smp. 103–104 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.08 (br. s, 2 H, SiCH_2Si), 0.439 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.441 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.45 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.2 Hz, 1 H, OH), 1.43 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 3 H, CHCH₃), 2.27 (s, 3 H, CCH₃), 4.90–4.95 (m, 1 H, CHCH₃), 7.48 (s, 1 H, H-7), 8.03 (s, 1 H, H-4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): δ = –2.1 (SiCH_2Si), 0.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.8 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.2 (CCH₃), 24.3 (CHCH₃), 67.1 (CHCH₃), 128.1 (C-4), 134.0 (C-7), 134.9 (C-6), 145.4 (C-5), 148.1 (C-3a), 149.0 (C-7a). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): δ = 8.1, 8.3. — GC/EI-MS: t_{R} = 7.60 min (A); m/z (%) = 264 (8) [M^+], 249 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$ (264.51)	Ber.	C 63.57	H 9.15
	Gef.	C 63.5	H 9.4

Methode B: Zu einer Lösung von **60** (286 mg, 820 μmol) in Methanol (10 ml) wurde bei 20 °C 0.5 M Salzsäure (165 μl , 82.5 μmol HCl) gegeben und diese Reaktionsmischung 16 h bei 20 °C gerührt. Nach Zugabe von Natriumcarbonat (300 mg, 2.83 mmol) wurde die entstandene Suspension 10 min bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen der Feststoffe durch Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen,

30 × 3 cm; Kieselgel, 100 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (100:35 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert (3 ml, Kristallisation über einen Zeitraum von 15 h bei –20 °C), wodurch **61** nach Filtration und Trocknen im Vakuum (0.01 mbar, 20 °C, 30 min) in 72%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wurde (155 mg, 586 μmol). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des gemäß Methode A erhaltenen Produkts überein.

C ₁₄ H ₂₄ OSi ₂ (264.51)	Ber.	C 63.57	H 9.15
	Gef.	C 63.4	H 9.0

1-(1,1,3,3-Tetramethylindan-5-yl)ethanon (67)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [28] dargestellt, jedoch enthielt diese weder eine detaillierte Versuchsdurchführung noch ausführliche physikalische und spektroskopische Daten des Produktes, weshalb dies nun an dieser Stelle angeführt wird.

Acetylchlorid (2.33 g, 29.7 mmol) wurde innerhalb von 5 min bei 0 °C unter Rühren zu einer Suspension von Aluminium(III)chlorid (4.04 g, 30.3 mmol) in Dichlormethan (50 ml) gegeben und die Reaktionsmischung anschließend 30 min bei 0 °C gerührt. Nach tropfenweiser Zugabe einer Lösung von **70** (3.71 g, 21.3 mmol) in Dichlormethan (10 ml) innerhalb von 10 min bei 0 °C wurde 30 min bei dieser Temperatur und dann 60 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig auf Eiswasser (100 ml) gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 × 70 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (120–130 °C/0.03 mbar) gereinigt, wodurch **67** in 96%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten wurde (4.41 g, 20.4 mmol). — ¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.32 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 1.33 (s, 6 H, C(CH₃)₂), 1.96 (s, 2 H, CCH₂C), 2.56 (s, 3 H, C(O)CH₃), 7.21 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁵J_{HH} = 0.5 Hz, 1 H, *H*-7), 7.71 (dd, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.5 Hz, 1 H, *H*-4), 7.93 (dd, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁵J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, *H*-6). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 26.9 (C(O)CH₃), 31.3 (2 C, C(CH₃)₂), 31.6 (2 C, C(CH₃)₂), 42.8 (C(CH₃)₂), 43.0 (C(CH₃)₂), 56.7 (CCH₂C), 122.87 (*C*-4), 122.91 (*C*-7), 127.9 (*C*-6), 136.9 (*C*-5), 152.3 (*C*-3a), 157.4 (*C*-7a), 198.1 (C(O)CH₃). — GC/EI-MS: *t*_R = 6.65 min (A); *m/z* (%) = 216 (20) [M⁺], 201 (100).

C ₁₅ H ₂₀ O (216.32)	Ber.	C 83.28	H 9.32
	Gef.	C 83.3	H 9.3

(2-Chloro-1,1-dimethylethyl)benzol (68)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Acros) und wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

2,4-Dimethyl-4-phenyl-pentan-2-ol (69)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [26] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

1,1,3,3-Tetramethylindan (70)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [27] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

1,1-Bis(ethinyldimethylsilyl)ethan (76)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [45] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

2-[3-(Allyloxy)-1-propin-1-yl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (77)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [35] dargestellt. Allerdings fehlte hier sowohl eine detaillierte Versuchsdurchführung als auch die Angabe von physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes, weshalb dies nun hier angeführt wird.

Eine 1.3 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan/Hexan (92:8 (v/v); 38.0 ml, 49.4 mmol *sec*-Butyllithium) wurde unter Rühren innerhalb von 45 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von **81** (5.00 g, 52.0 mmol) in Diethylether/THF (1:1 (v/v), 100 ml) getropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt wurde, wurde dieses innerhalb von 5 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu einer Lösung von **29** (9.19 g, 49.4 mmol) in Diethylether (90 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann 17 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine 2.0 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (25.0 ml, 50.0 mmol HCl) wurde innerhalb von 15 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu der Reaktionsmischung gegeben und die entstandene Suspension 90 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand in *n*-Pentan (150 ml) suspendiert. Die unlöslichen Bestandteile wurden durch Filtration entfernt und mit *n*-Pentan ($2 \times 50\text{ ml}$) gewaschen, Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt, wodurch **77** in einer Ausbeute von 46% als farblose

Flüssigkeit erhalten wurde (5.36 g, 24.1 mmol); Sdp. 90–120 °C/0.3 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.10$ (s, 12 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 3.97 (δ_{A}), 5.07 (δ_{B}), 5.25 (δ_{M}) und 5.80 (δ_{X}) (A_2BMX -Spinsystem, $^2J_{\text{BM}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = 5.5$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 10.4$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = 17.3$ Hz, $^4J_{\text{AB}} = 1.4$ Hz, $^4J_{\text{AM}} = 1.4$ Hz, 5 H, $\text{OC}(\text{H}_{\text{A}})_2\text{CH}_{\text{X}}=\text{CH}_{\text{B}}\text{H}_{\text{M}}$), 3.99 (s, 2 H, CCH_2O). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.6$ (4 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 57.5 (CCH_2O), 70.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 84.0 (2 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 116.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 134.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $\text{BC}\equiv\text{CCH}_2$ und $\text{BC}\equiv\text{CCH}_2$ nicht detektiert. — $^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.6$. — GC/EI-MS: $t_{\text{R}} = 7.86$ min (B); m/z (%) = 222 (1) [M^+], 41 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BO}_3$ (222.09)	Ber.	C 64.90	H 8.62
	Gef.	C 64.7	H 8.7

rac-4,4,5,5-Tetramethyl-2-{5-[(allyloxy)methyl]-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,3-disilaindan-6-yl}-1,3,2-dioxaborolan (78)

Iod (15.0 mg, 59.1 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (40.0 mg, 612 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **76** (972 mg, 5.00 mmol), **77** (1.56 g, 7.02 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI_2) zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Diese Reaktion wurde zweimal mit gleicher Ansatzgröße parallel durchgeführt, um anschließend beide Ansätze gemeinsam aufzuarbeiten, indem die vereinigten Reaktionsmischungen über Kieselgel filtriert wurden (100 g, 63–200 μm). Der Filterkuchen wurde mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 500 ml), Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 50 \times 5 cm; Kieselgel, 400 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (95:5 (v/v))). Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand im Vakuum (10 mbar, 60 °C, 35 min) getrocknet, wodurch **78** als farbloses Öl in 34%iger Ausbeute erhalten wurde (1.41 g, 3.39 mmol). — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.27$ (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1 H, SiCHCH_3Si), 0.29 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.34 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.35 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.39 (s, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 3 H, SiCHCH_3Si), 1.27 (s, 12 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.17 (δ_{A}), 5.181 (δ_{B}), 5.43 (δ_{M}) und 6.07 (δ_{X}) (A_2BMX -Spinsystem, $^2J_{\text{BM}} = 1.6$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = 17.3$ Hz, $^4J_{\text{AB}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{AM}} = 1.7$ Hz, 5 H, $\text{OC}(\text{H}_{\text{A}})_2\text{CH}_{\text{X}}=\text{CH}_{\text{B}}\text{H}_{\text{M}}$), 5.179 (s, 2 H, CCH_2O), 8.10 (s, 1 H, *H*-4), 8.65 (s, 1 H, *H*-7). — $^{13}\text{C-}$

NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -3.0$ (Si(CH₃)₂), -2.9 (Si(CH₃)₂), -0.7 (Si(CH₃)₂), -0.6 (Si(CH₃)₂), 3.9 (SiCHCH₃Si), 8.5 (SiCHCH₃Si), 24.9 (4 C, C(CH₃)₂), 71.5 (OCH₂CH=CH₂), 72.5 (CCH₂O), 83.5 (2 C, C(CH₃)₂), 115.8 (OCH₂CH=CH₂), 131.4 (C-4), 136.0 (OCH₂–CH=CH₂), 140.1 (C-7), 145.6 (C-5), 147.6 (C-3a oder C-7a), 153.3 (C-3a oder C-7a), BC (C-6) nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (160.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 31.0$. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 9.7, 9.9$. — GC/EI-MS: $t_R = 13.9$ min (B); m/z (%) = [M⁺] nicht detektiert, 375 (1) [M⁺ – C₃H₅], 73 (100).

C ₂₂ H ₃₇ BO ₃ Si ₂ (416.52)	Ber.	C 63.44	H 8.95
	Gef.	C 63.3	H 8.9

rac-5-[(Allyloxy)methyl]-6-brom-1,1,2,3,3-pentamethyl-1,3-disilaindan (79)

Zu einer Lösung von **78** (900 mg, 2.16 mmol) in Methanol (30 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C eine Lösung von Kupfer(II)bromid (1.45 g, 6.49 mmol) in Wasser (30 ml) gegeben und die Reaktionsmischung anschließend 17 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden eine kalt gesättigte wässrige Natriumchlorid-Lösung (100 ml) und Diethylether (100 ml) zugegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 50 × 4 cm; Kieselgel, 125 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (95:5 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (10 mbar, 60 °C, 40 min) getrocknet, wodurch **79** als farbloses Öl in 72%iger Ausbeute erhalten wurde (578 mg, 1.56 mmol). — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.206$ (q, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1 H, SiCHCH₃Si), 0.214 (s, 3H, Si(CH₃)₂), 0.261 (s, 3H, Si(CH₃)₂), 0.264 (s, 3H, Si(CH₃)₂), 0.32 (s, 3H, Si(CH₃)₂), 1.14 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 3 H, SiCHCH₃Si), 4.00 (δ_A), 5.15 (δ_B), 5.35 (δ_M) und 5.96 (δ_X) (A₂BMX-Spinsystem, ²J_{BM} = 1.9 Hz, ³J_{AX} = 5.4 Hz, ³J_{BX} = 10.4 Hz, ³J_{MX} = 17.3 Hz, ⁴J_{AB} = 1.4 Hz, ⁴J_{AM} = 1.6 Hz, 5 H, OC(H_A)₂–CHX=CH_BH_M), 4.72 (d, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, 2 H, CCH₂O), 7.94 (s, 1 H, H-7), 8.02 (d, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, 1 H, H-4). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.11$ (Si(CH₃)₂), -3.07 (Si(CH₃)₂), -0.84 (Si(CH₃)₂), -0.78 (Si(CH₃)₂), 4.0 (SiCHCH₃Si), 8.4 (SiCHCH₃Si), 71.8 (OCH₂–CH=CH₂), 71.9 (CCH₂O), 116.6 (OCH₂CH=CH₂), 125.4 (C-6), 132.8 (C-4), 135.1 (OCH₂–CH=CH₂), 136.0 (C-7), 138.6 (C-5), 148.9 (C-3a), 151.3 (C-7a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 10.0, 10.1$. — GC/EI-MS: t_R (A) = 10.6 min; m/z (%) = 370 (1) [M⁺], 145 (100).

C ₁₆ H ₂₅ BrOSi ₂ (369.45)	Ber.	C 52.02	H 6.82
	Gef.	C 52.1	H 6.9

Allylbromid (80)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt (Acros) zur Verfügung und wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

2-Allylpropin-1-ylether (81)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [34] dargestellt. Die destillative Reinigung erfolgte an der Drehbandkolonne (56–58 °C/165 mbar), um eine vollständige Abtrennung des Edukts **41** zu gewährleisten. Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den Literatur-Werten überein.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-{5-[(allyloxy)methyl]-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan-6-yl}-1,3,2-dioxaborolan (82)

Iod (15.0 mg, 59.1 μmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension von Zinkpulver (40.0 mg, 612 μmol) in Acetonitril (10 ml) gegeben und die entstandene Mischung 1 min auf ca. 50 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe verschwand. Anschließend wurden bei 20 °C nacheinander in je einer Portion **30** (902 mg, 5.00 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)iodid in Acetonitril (1.25 ml, 125 μmol CoI₂) zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde **77** (1.56 g, 7.02 mmol) bei dieser Temperatur unter Rühren langsam innerhalb von 5 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde dann 6 h bei 50 °C und weitere 16 h bei 20 °C gerührt und anschließend über Kieselgel filtriert (70 g, 63–200 μm). Der Filterkuchen wurde mit Diethylether/*n*-Hexan gewaschen (4:1 (v/v), 220 ml), Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde in Triethylamin (1.5 ml) aufgenommen und mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 60 × 3 cm; Kieselgel, 190 g (35–70 μm); Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 (v/v))). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (10 mbar, 60 °C, 45 min) getrocknet, wodurch **82** als farbloses Öl in 30%iger Ausbeute erhalten wurde (595 mg, 1.48 mmol). — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = –0.03 (s, 2 H, SiCH₂Si), 0.29 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.30 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 1.34 (s, 12 H, C(CH₃)₂), 4.06 (δ_A), 5.16 (δ_B), 5.29 (δ_M) und 5.98 (δ_X) (A₂BMX-Spinsystem, ²J_{BM} = 1.9 Hz, ³J_{AX} = 5.5 Hz, ³J_{BX} = 10.4 Hz, ³J_{MX}

= 17.3 Hz, ${}^4J_{AB} = 1.3$ Hz, ${}^4J_{AM} = 1.7$ Hz, 5 H, OC(H_A) $_2$ CH $_X$ =CH $_B$ H $_M$), 4.72 (d, ${}^4J_{HH} = 0.6$ Hz, 2 H, CCH $_2$ O), 7.60 (dd, ${}^4J_{HH} = 0.6$ Hz, ${}^4J_{HH} = 0.7$ Hz, 1 H, H -4), 7.91 (d, ${}^4J_{HH} = 0.7$ Hz, 1 H, H -7). — ${}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, CD $_2$ Cl $_2$): $\delta = -2.3$ (SiCH $_2$ Si), 0.4 (2 C, Si(CH $_3$) $_2$), 0.7 (2 C, Si(CH $_3$) $_2$), 25.0 (4 C, C(CH $_3$) $_2$), 71.8 (OCH $_2$ CH=CH $_2$), 72.4 (CCH $_2$ O), 83.9 (2 C, C(CH $_3$) $_2$), 116.4 (OCH $_2$ CH=CH $_2$), 131.2 (C -4), 135.9 (OCH $_2$ CH=CH $_2$), 139.0 (C -7), 144.6 (C -5), 148.7 (C -3a oder C -7a), 154.2 (C -3a oder C -7a), BC (C -6) nicht detektiert. — ${}^{11}\text{B}$ -NMR (160.5 MHz, CD $_2$ Cl $_2$): $\delta = 30.4$. — ${}^{29}\text{Si}$ -NMR (99.4 MHz, CD $_2$ Cl $_2$): $\delta = 8.8, 8.9$. — GC/EI-MS: $t_R = 9.88$ min (A); m/z (%) = 402 (1) [M^+], 261 (100).

C $_{21}$ H $_{35}$ BO $_3$ Si $_2$ (402.49)	Ber.	C 62.67	H 8.77
	Gef.	C 62.8	H 8.7

5-[(Allyloxy)methyl]-6-brom-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan (**83**)

Zu einer Lösung von **82** (500 mg, 1.24 mmol) in Methanol (10 ml) wurde unter Rühren bei 20 °C eine Lösung von Kupfer(II)bromid (832 mg, 3.73 mmol) in Wasser (10 ml) gegeben und die Reaktionsmischung anschließend 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurden eine kalt gesättigte wässrige Natriumchlorid-Lösung (50 ml) und Diethylether (50 ml) zugegeben, und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie gereinigt (Säulendimensionen, 60 × 3.5 cm; Kieselgel, 190 g (35–70 μm); Eluens, n -Hexan/Ethylacetat (96:4 (v/v))); die Säulenchromatographie wurde einmal wiederholt. Die relevanten Fraktionen wurden vereinigt (GC-Kontrolle), das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde im Vakuum (10 mbar, 60 °C, 30 min) getrocknet, wodurch **83** als farbloses Öl in 56%iger Ausbeute erhalten wurde (248 mg, 698 μmol). — ${}^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz, C $_6$ D $_6$): $\delta = -0.02$ (s, 2 H, SiCH $_2$ Si), 0.28 (s, 6 H, Si(CH $_3$) $_2$), 0.34 (s, 6 H, Si(CH $_3$) $_2$), 4.00 (δ_A), 5.15 (δ_B), 5.35 (δ_M) und 5.96 (δ_X) (A $_2$ BMX-Spinsystem, ${}^2J_{BM} = 1.8$ Hz, ${}^3J_{AX} = 5.4$ Hz, ${}^3J_{BX} = 10.4$ Hz, ${}^3J_{MX} = 17.2$ Hz, ${}^4J_{AB} = 1.6$ Hz, ${}^4J_{AM} = 1.6$ Hz, 5 H, OC(H_A) $_2$ CH $_X$ =CH $_B$ H $_M$), 4.72 (d, ${}^4J_{HH} = 0.6$ Hz, 2 H, CCH $_2$ O), 7.95 (s, 1 H, H -7), 8.03 (d, ${}^4J_{HH} = 0.6$ Hz, 1 H, H -4). — ${}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, C $_6$ D $_6$): $\delta = -2.2$ (SiCH $_2$ Si), 0.35 (2 C, Si(CH $_3$) $_2$), 0.41 (2 C, Si(CH $_3$) $_2$), 71.8 (OCH $_2$ CH=CH $_2$), 71.9 (CCH $_2$ O), 116.6 (OCH $_2$ CH=CH $_2$), 125.4 (C -6), 132.5 (C -4), 135.1 (OCH $_2$ CH=CH $_2$), 135.8 (C -7), 138.5 (C -5), 149.6 (C -3a oder C -7a), 152.1 (C -3a oder C -7a). — ${}^{29}\text{Si}$ -NMR (99.4 MHz, C $_6$ D $_6$): $\delta = 8.85, 8.93$. — GC/EI-MS: $t_R = 10.0$ min (A); m/z (%) = 356 (1) [M^+], 131 (100).

C ₁₅ H ₂₃ OSi ₂ Br (355.42)	Ber.	C 50.69	H 6.52
	Gef.	C 50.6	H 6.7

3-(Trimethylsilyl)-2-propinal (84)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (ABCR) und wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

1-(Triphenylphosphoranylidene)aceton (85)

Diese Verbindung stand als Handelsprodukt zur Verfügung (Aldrich) und wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

(3E)-6-(Trimethylsilyl)-3-hexen-5-in-2-on (86)

Diese Verbindung wurde in Anlehnung an Lit. [36] dargestellt, jedoch wurde **86** gemäß dieser Synthesevorschrift nicht isoliert sondern direkt weiter umgesetzt, weshalb hier nun eine genaue Vorschrift gemeinsam mit den bisher unveröffentlichten analytischen Daten angeführt wird.

Zu einer Lösung von **84** (4.67 g, 37.0 mmol) in THF (160 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren **85** (13.0 g, 40.8 mmol) in einer Portion zugegeben. Nach 90-minütigem Rühren bei 0 °C wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 15 ml eingengt, das Konzentrat in einer Mischung aus *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 (v/v), 50 ml) suspendiert und die Suspension über Kieselgel filtriert (100 g, 63–200 μm). Der Filterkuchen wurde mit *n*-Hexan/Ethylacetat gewaschen (9/1 (v/v), 470 ml), Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (40–60 °C/1 mbar) gereinigt, wodurch **86** in 76%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten wurde (4.67 g, 28.1 mmol). — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.27 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.73 (s, 3 H, C(O)CH₃), 6.40 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, CCH=CH), 6.52 (d, ³J_{HH} = 16.1 Hz, CCH=CH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.4 (3 C, Si(CH₃)₃), 27.1 (C(O)CH₃), 102.6 (SiC≡C), 105.3 (SiC≡C), 122.4 (CCH=CH), 139.2 (CCH=CH), 195.1 (C(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -17.2. — GC/EI-MS: t_R = 3.35 min (A); m/z (%) = 166 (12) [M⁺], 151 (100).

C ₉ H ₁₄ OSi (166.30)	Ber.	C 65.00	H 8.49
	Gef.	C 64.6	H 8.6

Trimethyl[(3E)-4-(2-methyl-1,3-dioxolan-2-yl)-3-buten-1-in-1-yl]silan (87)

Ein Gemisch aus **86** (2.00 g, 12.0 mmol), 1,2-Ethandiol (2.24 g, 36.1 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (70.0 mg, 368 μ mol) und Toluol (150 ml) wurde am Wasserabscheider 17 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 20 °C wurde die Reaktionsmischung mit einer kalt gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 \times 70 ml) extrahiert und verworfen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde mittels präparativer Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (aktiviert mit 6 Gew-% Wasser) gereinigt (Säulendimensionen, 35 \times 3 cm; neutrales Aluminiumoxid, 220 g (150 mesh, Brockmann I); Eluens, *n*-Hexan/Dichlormethan (10:1 (v/v))). Die Säulenchromatographie wurde zweimal wiederholt. Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch **87** als farblose Flüssigkeit in 82%iger Ausbeute erhalten wurde (2.08 g, 9.89 mmol). — ¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.31 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.47 (s, 3 H, CCH₃), 3.39–3.57 (m, 4 H, C(OCH₂)₂), 6.13 (d, ³J_{HH} = 15.9 Hz, CCH=CH), 6.31 (d, ³J_{HH} = 15.9 Hz, CCH=CH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = –0.1 (3 C, Si(CH₃)₃), 24.9 (CCH₃), 64.5 (C(OCH₂)₂), 96.4 (SiC \equiv C), 103.6 (SiC \equiv C), 106.9 (CCH₃), 110.6 (CCH=CH), 144.8 (CCH=CH). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = –18.3. — GC/EI-MS: *t*_R = 4.82 min (A); *m/z* (%) = 210 (13) [M⁺], 195 (100).

C ₁₁ H ₁₈ O ₂ Si (210.35)	Ber.	C 62.81	H 8.63
	Gef.	C 62.7	H 8.6

11 Literaturverzeichnis

- [1] Übersichtsartikel über siliciumhaltige Pharmaka: (a) W. Bains, R. Tacke, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2003**, *6*, 526–543. (b) G. A. Showell, J. S. Mills, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 551–556. (c) J. S. Mills, G. A. Showell, *Expert. Opin. Invest. Drugs* **2004**, *13*, 1149–1157. (d) S. McN. Sieburth, C.-A. Chen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 311–322. (e) R. Gately, R. West, *Drug Dev. Res.* **2007**, *68*, 156–163. (f) A. K. Franz, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2007**, *10*, 654–671.
- [2] Publikationen über siliciumhaltige Pharmaka: (a) R. Tacke, M. Merget, R. Bertermann, M. Bernd, T. Beckers, T. Reissmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 3486–3497. (b) M. Merget, K. Günther, M. Bernd, E. Günther, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 183–194. (c) R. Tacke, T. Kornek, T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, M. Pülm, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 140–165. (d) R. Tacke, V. I. Handmann, K. Kreutzmann, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *Organometallics* **2002**, *21*, 3727–3732. (e) R. Tacke, T. Heinrich, *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 35–39. (f) R. Tacke, V. I. Handmann, R. Bertermann, C. Burschka, M. Penka, C. Seyfried, *Organometallics* **2003**, *22*, 916–924. (g) T. Heinrich, C. Burschka, J. Warneck, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 361–366. (h) R. Tacke, T. Heinrich, R. Bertermann, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassak, *Organometallics* **2004**, *23*, 4468–4477. (i) R. Tacke, T. Schmid, M. Penka, C. Burschka, W. Bains, J. Warneck, *Organometallics* **2004**, *23*, 4915–4923. (j) J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, I. Fleming, C. Gaudon, D. Ivanova, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Organometallics* **2005**, *24*, 3192–3199. (k) J. O. Daiss, C. Burschka, J. S. Mills, J. G. Montana, G. A. Showell, J. B. H. Warneck, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 1188–1198. (l) G. A. Showell, M. J. Barnes, J. O. Daiss, J. S. Mills, J. G. Montana, R. Tacke, J. B. H. Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 2555–2558. (m) R. Ilg, C. Burschka, D. Schepmann, B. Wunsch, R. Tacke, *Organometallics* **2006**, *25*, 5396–5408. (n) M. W. Büttner, C. Burschka, J. O. Daiss, D. Ivanova, N. Rochel, S. Kammerer, C. Peluso-Iltis, A. Bindler, C. Gaudon, P. Germain, D. Moras, H. Gronemeyer, R. Tacke, *ChemBioChem* **2007**, *8*, 1688–1699. (o) R. Tacke, F. Popp, B. Müller, B. Theis, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, D. Schepmann, B. Wunsch, U. Jurva, E. Wellner, *ChemMedChem* **2008**, *3*, 152–164. (p) J. B. H. Warneck, F. H. M. Cheng, M. J. Barnes, J. S. Mills, J. G. Montana, R. J. Naylor, M.-P. Ngan, J.

- O. Daiss, R. Tacke, J. A. Rudd, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2008**, *232*, 369–375. (q) W. P. Lippert, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, D. Ivanova, C. Gaudon, Y. Sato, P. Antony, N. Rochel, D. Moras, H. Gronemeyer, R. Tacke, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 1143–1152.
- [3] Publikationen 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. G. Montana, G. A. Showell, I. Fleming, R. Tacke, J. Daiss (Erfinder; Amedis Pharmaceuticals Ltd., Cambridge, UK), WO 2004/048390 A1, 10. Juni 2004. (j) J. R. Rigas, K. H. Dragnev, *The Oncologist* **2005**, *10*, 22–33.
- [4] Publikationen 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. (e) M. W. Büttner, M. Penka, L. Doszczak, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 1295–1298. (f) M. W. Büttner, C. Burschka, K. Junold, P. Kraft, R. Tacke, *ChemBioChem* **2007**, *8*, 1447–1454. (g) R. Tacke, S. Metz, *Chem. Biodivers.* **2008**, *5*, 920–941. (h) S. Metz, J. B. Nätscher, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 4700–4712.
- [5] (a) L. Doszczak, P. Fey, R. Tacke, *Synlett* **2007**, *5*, 753–756. (b) L. Doszczak, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 5722–5723.
- [6] Allgemeine Publikationen über Riechstoffe: (a) L. G. Heeringa, M. G. J. Beets (Erfinder; International Flavors and Fragrances Inc., Hilversum, Niederlande), US 3360530, 26. December 1967. (b) J. Baudin, A. P. Bonenfant, H. U. Gonzenbach, *Chimia* **1992**, *46*, 98–100. (c) G. Fráter, J. A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7633–7703. (d) M. Gautschi, J. A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Chimia* **2001**, *55*, 379–387. (e) P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3106–3138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2980–3010. (f) M. Chastrette, *SAR and QSAR in*

- Enviroment. Res.* **1997**, *6*, 215–254. (g) E. Brenna, C. Fuganti, S. Serra, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1–42.
- [7] G. Fráter, U. Müller, P. Kraft, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1656–1665.
- [8] G. G. Rimkus, M. Wolf, *Chemosphere* **1996**, *33*, 2033–2043.
- [9] (a) P. Kraft, K. Popaj, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 12211–12219. (b) P. Kraft, K. Popaj, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 4806–4818.
- [10] W. P. Lippert, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2009**.
- [11] (a) E. C. Hansen, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3252–3253. (b) H. C. Brown, N. G. Bhat, M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2631–2634. (c) H. C. Brown, T. E. Cole, *Organometallics* **1983**, *2*, 1316–1319.
- [12] D. Tebbe, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2004**.
- [13] M. W. Büttner, J. B. Nätscher, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 4835–4838.
- [14] K. Mikami, A. Yoshida, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 889–898.
- [15] P. A. Jacobi, C. Tassa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4879–4882.
- [16] H. J. Bestmann, D. Fett, W. Garbe, N. Gunawardena, V. Martichonok, O. Vostrowsky, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 133–143.
- [17] M. C. Clasby, S. Chakalamannil, M. Czarniecki, D. Doller, K. Eagen, W. Greenlee, G. Kao, H. Tsai, Y. Xia, H.-S. Ahm, J. Angans.Fantuzzi, G. Boykow, M. Chintala, C. Forster, A. Smith-Toran, K. Alton, M. Bryant, Y. Hsieh, J. Lau, J. Palamanda, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 129–138.
- [18] Die Verbindung wurde als Mischung aus den Diastereomeren ((*R,R*)/(*S,S*) und (*S,R*)/(*R,S*)) erhalten. Das Verhältnis zwischen Hauptisomer und Nebenisomer ist in den entsprechenden Synthesevorschriften im Experimentellen Teil enthalten. Eine genaue stereochemische Zuordnung erfolgte nicht.
- [19] M. E. Jung, S.-J. Min, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10834–10835.
- [20] (a) G.-Q. Shi, S. Cottens, S. A. Shiba, M. Schlosser, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10569–10574. (b) D. Cherqaoui, M. Esswffar, D. Villemin, J.-M. Cense, M. Chastrette, D. Zakarya, *New J. Chem.* **1998**, 839–843.
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [22] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [23] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam,

- S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, A.7 ed., Gaussian Inc, Pittsburgh PA USA, **1998**.
- [25] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.0*, Swiss National Supercomputing Centre CSCS, Manno, Schweiz, **2000**.
- [26] G. M. Whitesides, E. J. Panek, E. R. Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 232–239.
- [27] M. T. Bogert, D. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 185–190.
- [28] K. Y. Tsang, S. Sinha, X. Liu, S. Bhat, R. A. Chandraratna (Erfinder), U.S. Pat. Appl. Publ. 2005/0148590 A1, 07. Juli 2005.
- [29] M. Y. Gorbachov, K. J. Rossiter, *Chem. Senses* **1999**, *24*, 171–178.
- [30] (a) H. R. Schenk, H. Gutmann, O. Jeger, L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **1956**, *65*, 543–546. (b) U. Schneidegger, K. Schaffner, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *48*, 400–435.
- [31] J. A. Bajgrowicz, I. Frank, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2049–2057.
- [32] A. L. S. Thompson, G. W. Kabalka, M. R. Akula, J. W. Huffman, *Synthesis* **2005**, *4*, 547–550.
- [33] (a) R. Jana, S. Samanta, J. K. Ray, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 851–854. (b) P. Liu, L. Huang, Y. Lu, M. Dilmeghani, J. Baum, T. Xiang, J. Adams, A. Tasker, R. Larsen, M. M. Faul, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *78*, 2307–2310. (c) H. Zhang, E. M. Ferreira, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6270–6274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6144–6148.
- [34] (a) D. C. Billington, D. Willison, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4041–4044. (b) G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1483–1494.
- [35] J. Renaud, C.-D. Graf, L. Oberer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3231–3234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3101–3104.

- [36] C. F. Thompson, T. F. Jamison, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9974–9983.
- [37] (a) T. Kusumoto, K. Ando, T. Hiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1280–1290. (b) Y. Maruyama, K. Yosiuchi, F. Ozawa, Y. Wakatsuki, *Chem. Lett.* **1997**, *7*, 623–624. (c) S. Ciro, C. Rubio, K. Estieu-Gionnet, L. Latxague, G. Déléris, R. Bareille, J. Amédée, C. Baquey, *ChemBioChem* **2002**, *3*, 341–347.
- [38] J. Kula, R. Bonikowski, M. Staniszewska, A. Krakowiak, M. W. Wiczorek, W. R. Majzner, G. D. Bujacz, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1826–1829.
- [39] (a) K. Sestanj, *Croat. Chem. Acta* **1962**, *43*, 211–217. (b) P. Kraft, *Advances in Flavours and Fragrances: From the Sensation to Synthesis*; K. A. D. Swift, Hrsg.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2002**, S. 138–146.
- [40] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [41] W.-Y. Wong, C.-K. Wong, G.-L. Lu, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *671*, 27–34.
- [42] F.-L. Qing, J. Fan, H.-B. Sun, X.-J. Yue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3053–3057.
- [43] M. W. Andersen, B. Hildebrandt, G. Köster, R. W. Hoffman, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1777–1782.
- [44] (a) D. J. Miller, G. A. Showell, R. Conroy, J. O. Daiss, R. Tacke, D. Tebbe (Erfinder), Amedis Pharmaceuticals Ltd., Cambridge, U.K., PCT Int. Appl. WO 2005/005443 A1, 20. Januar 2005. (b) T. Kusumoto, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1149–1152.
- [45] Das Edukt für diese Synthese (1,1-Bis(chlordimethylsilyl)methan) wurde in Anlehnung an die folgende Literaturstelle dargestellt: G. Greber, G. Degler, *Makromol. Chem.* **1962**, *52*, 174–183.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tab. A1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 10–12.

	10	11	12
empirische Formel	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si ₂	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	236.42	250.44	264.47
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	C2/c (15)	P2 ₁ /n (14)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	26.716(4)	8.9694(18)	8.2209(13)
b [Å]	11.5550(12)	11.674(2)	10.3810(12)
c [Å]	8.5979(14)	27.553(6)	17.579(3)
β [°]	98.398(19)	95.91(3)	91.86(2)
V [Å ³]	2625.8(6)	2869.7(10)	1499.4(4)
Z	8	8	4
ρ _{ber} [g·cm ⁻³]	1.196	1.159	1.172
μ [mm ⁻¹]	0.250	0.233	0.226
F(000)	1008	1072	568
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.3 × 0.2	0.5 × 0.3 × 0.2
Messbereich 2θ [°]	5.82–58.18	4.94–58.20	5.54–58.20
Indexbereich	-36 ≤ h ≤ 36, -15 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -37 ≤ l ≤ 37	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23
gemessene Reflexe	18159	40623	19611
unabhängige Reflexe	3486	7371	3938
R _{int}	0.0322	0.0694	0.0409
zur Verfeinerung benutzt	3486	7371	3938
verfeinerte Parameter	150	357	159
Restraints	0	54	0
S ^{a)}	1.045	1.058	1.007
Gewichtungsschema a/b ^{b)}	0.0617/1.0000	0.0757/0.0800	0.0639/0.0000
R1 ^{c)} [I > 2σ(I)]	0.0369	0.0463	0.0345
wR2 ^{d)} (alle Daten)	0.1037	0.1331	0.0972
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.332/-0.317	+0.394/-0.400	+0.402/-0.246

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

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

^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

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

Tab. A2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **13**, **14** und **16**.

	13	14	16
empirische Formel	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si ₂	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si ₂	C ₁₄ H ₂₂ Osi ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	250.44	264.47	262.50
Messtemperatur [K]	193(2)	190(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>Pbca</i> (61)	<i>P2₁/c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	14.234(3)	16.450(3)	10.4694(17)
<i>b</i> [Å]	8.4211(17)	10.736(2)	9.1284(9)
<i>c</i> [Å]	12.165(2)	17.763(4)	16.879(2)
β [°]	94.99(3)	90	107.014(17)
<i>V</i> [Å ³]	1452.7(5)	3137.1(11)	1542.5(4)
<i>Z</i>	4	8	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.145	1.120	1.130
μ [mm ⁻¹]	0.230	0.216	0.215
<i>F</i> (000)	536	1136	568
Kristalldimensionen [mm]	0.3 × 0.4 × 0.5	0.5 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.25 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.60–58.00	6.44–58.18	5.12–58.32
Indexbereich	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, –14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 11, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
gemessene Reflexe	19782	40910	15396
unabhängige Reflexe	3782	4178	3921
<i>R</i> _{int}	0.0530	0.0501	0.0334
zur Verfeinerung benutzt	3782	4178	3921
verfeinerte Parameter	150	160	235
Restraints	0	0	104
<i>S</i> ^{a)}	1.084	1.033	1.073
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0765/0.5121	0.0728/0.0000	0.0549/0.5300
<i>R1</i> ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0487	0.0376	0.0421
<i>wR2</i> ^{d)} (alle Daten)	0.1384	0.1092	0.1180
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.350/–0.350	+0.315/–0.266	+0.312/–0.287

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

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

^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

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

Tab. A3: Kristallographische Daten und Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **23b**, **26** und **28**.

	23b	26	28
empirische Formel	C ₁₂ H ₂₄ Osi ₂	C ₁₇ H ₂₉ BO ₃ Si ₂	C ₂₁ H ₂₆ O ₃ Si ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	240.49	348.39	382.60
Messtemperatur [K]	173(2)	98(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pbca</i> (61)	<i>Pbca</i> (61)	<i>Pccn</i> (56)
<i>a</i> [Å]	10.2495(10)	12.0327(10)	23.394(3)
<i>b</i> [Å]	11.9183(11)	12.4760(12)	30.321(5)
<i>c</i> [Å]	25.228(3)	54.505(5)	6.1857(8)
<i>V</i> [Å ³]	3081.8(5)	8182.3(13)	4387.8(10)
<i>Z</i>	8	16	8
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.037	1.131	1.158
μ [mm ⁻¹]	0.209	0.183	0.178
<i>F</i> (000)	1056	3008	1632
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.5 × 0.4	0.18 × 0.17 × 0.15	0.4 × 0.4 × 0.2
Messbereich 2 θ [°]	5.12–58.12	2.98–61.08	4.40–56.02
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -77 ≤ <i>l</i> ≤ 77	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -39 ≤ <i>k</i> ≤ 39, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 8
gemessene Reflexe	22985	196736	60196
unabhängige Reflexe	4080	12514	5164
<i>R</i> _{int}	0.0362	0.0793	0.0817
zur Verfeinerung benutzt	4080	196736	5164
verfeinerte Parameter	143	433	241
Restraints	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.073	1.167	1.043
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0595/0.5800	0.0465/6.6100	0.0750/0.4900
<i>R1</i> ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0352	0.0490	0.0453
<i>wR2</i> ^{d)} (alle Daten)	0.1022	0.1290	0.1328
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.317/-0.175	+0.573/-0.529	+0.346/-0.417

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

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

^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

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

Tab. A4: Kristallographische Daten und Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **31**, **33** und **61**.

	31	33	61
empirische Formel	C ₁₈ H ₃₁ BO ₂ Si ₂	C ₁₉ H ₃₃ BO ₂ Si ₂	C ₁₄ H ₂₄ Osi ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	346.42	360.44	264.51
Messtemperatur [K]	193(2)	193(2)	193(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>Cc</i> (9)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>C2/c</i> (15)
<i>a</i> [Å]	16.808(3)	15.5982(19)	31.197(6)
<i>b</i> [Å]	11.646(2)	13.2100(15)	12.581(3)
<i>c</i> [Å]	12.675(3)	11.1157(12)	17.033(3)
β [°]	119.71(3)	108.847(12)	95.74(3)
<i>V</i> [Å ³]	2154.8(7)	2167.6(4)	6652(2)
<i>Z</i>	4	4	16
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.068	1.104	1.057
μ [mm ⁻¹]	0.170	0.172	0.199
<i>F</i> (000)	752	784	2304
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.3 × 0.3	0.5 × 0.5 × 0.4	0.5 × 0.4 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	7.92–58.10	6.16–55.9	4.80–56.56
Indexbereich	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-41 ≤ <i>h</i> ≤ 41, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gemessene Reflexe	14920	24408	44105
unabhängige Reflexe	5629	5141	8255
<i>R</i> _{int}	0.0447	0.0695	0.0715
zur Verfeinerung benutzt	5629	5141	8255
verfeinerte Parameter	218	226	305
Restraints	6	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.061	1.038	1.004
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0773/0.9500	0.0510/0.7400	0.0926/0.0000
<i>R1</i> ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0468	0.0498	0.0487
<i>wR2</i> ^{d)} (alle Daten)	0.1264	0.1072	0.1379
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.373/-0.316	+0.340/-0.195	+0.370/-0.356

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

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

^{c)} $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

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

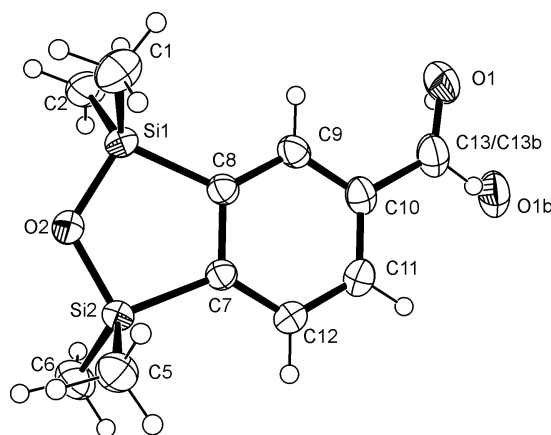
1-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanal (**10**)

Abb. A1: Struktur von **10** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **10**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	1080(1)	8347(1)	2127(1)	33(1)
Si2	803(1)	6735(1)	4347(1)	32(1)
O1	2839(1)	10445(2)	5441(2)	60(1)
O2	697(1)	7310(1)	2567(1)	43(1)
O1b	3026(1)	9493(4)	7611(5)	53(1)
C1	741(1)	9752(2)	1817(2)	52(1)
C2	1369(1)	7965(1)	361(2)	48(1)
C5	301(1)	7141(1)	5526(2)	45(1)
C6	853(1)	5134(1)	4214(2)	51(1)
C7	1419(1)	7491(1)	5086(1)	29(1)
C8	1545(1)	8325(1)	3993(1)	29(1)
C9	1977(1)	9005(1)	4397(1)	33(1)
C10	2283(1)	8864(1)	5845(2)	35(1)
C11	2160(1)	8037(1)	6909(2)	35(1)
C12	1730(1)	7354(1)	6533(1)	32(1)
C13	2737(1)	9601(2)	6265(2)	47(1)
C13b	2737(1)	9601(2)	6265(2)	47(1)

Tab. A6: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **10**.

O2–Si2	1.6543(10)	C7–Si2	1.8887(12)	C10–C11	1.396(2)
O2–Si1	1.6553(10)	C7–C8	1.4205(16)	C10–C13	1.4824(18)
C1–Si1	1.8588(17)	C7–C12	1.4017(16)	C11–C12	1.3907(18)
C2–Si1	1.8537(15)	C8–Si1	1.8814(13)	C13–O1	1.258(2)
C5–Si2	1.8567(16)	C8–C9	1.3978(16)		
C6–Si2	1.8587(16)	C9–C10	1.3943(18)		
Si2–O2–Si1	118.31(6)	C2–Si1–C1	110.04(8)	C9–C10–C11	120.13(11)
O1–C13–C10	123.02(15)	C2–Si1–C8	113.12(7)	C9–C10–C13	120.10(13)
O2–Si1–C1	111.14(7)	C5–Si2–C6	110.46(8)	C10–C9–C8	120.69(12)
O2–Si1–C2	111.12(7)	C5–Si2–C7	111.27(6)	C11–C10–C13	119.77(12)
O2–Si1–C8	98.55(5)	C6–Si2–C7	114.44(7)	C11–C12–C7	120.35(12)
O2–Si2–C5	111.36(7)	C7–C8–Si1	112.43(8)	C12–C11–C10	120.10(12)
O2–Si2–C6	110.28(7)	C8–C7–Si2	111.81(8)	C12–C7–C8	119.71(11)
O2–Si2–C7	98.53(5)	C9–C8–C7	119.01(11)	C12–C7–Si2	128.43(9)
C1–Si1–C8	112.44(7)	C9–C8–Si1	128.56(9)		

1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanal (**11**)

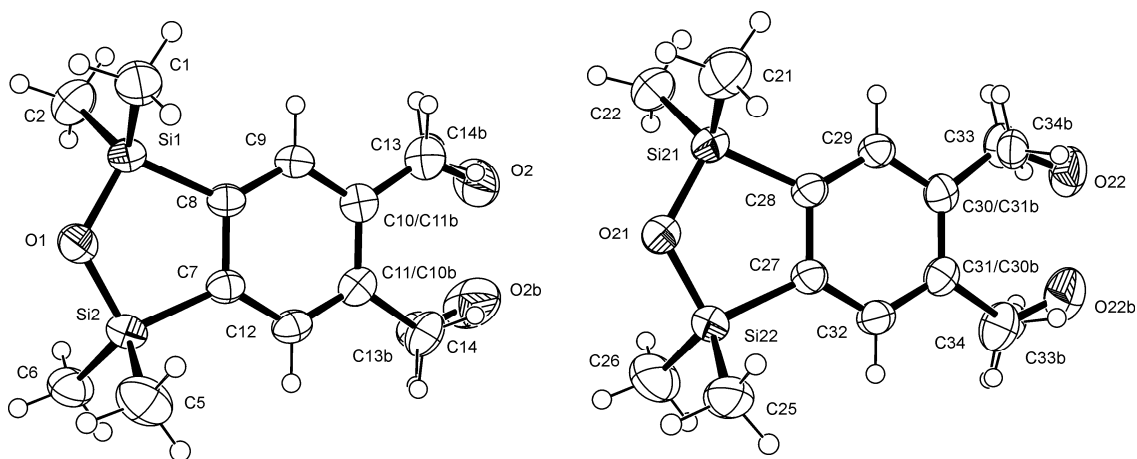


Abb. A2: Struktur von **11** im Kristall (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **11**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	2127(1)	3171(1)	1071(1)	39(1)
Si2	4212(1)	1496(1)	816(1)	41(1)
Si21	7848(1)	1281(1)	4057(1)	44(1)
Si22	5780(1)	2909(1)	4365(1)	49(1)
O1	2560(2)	2116(1)	706(1)	47(1)
O2	6973(3)	4443(3)	2949(1)	72(1)
O2b	8539(7)	3227(6)	2729(3)	95(2)
O21	7372(2)	2197(2)	4472(1)	63(1)
O22	2959(3)	362(2)	2148(1)	64(1)
O22b	1455(8)	1545(7)	2427(3)	88(3)
C1	405(2)	2804(2)	1353(1)	56(1)
C2	1903(3)	4555(2)	737(1)	59(1)
C5	3996(3)	-52(2)	952(1)	65(1)
C6	5355(3)	1718(2)	298(1)	56(1)
C7	4924(2)	2328(1)	1382(1)	36(1)
C8	3874(2)	3144(1)	1515(1)	36(1)
C9	4223(2)	3786(2)	1942(1)	40(1)
C10	5569(2)	3643(2)	2237(1)	41(1)
C10b	6618(2)	2829(2)	2098(1)	40(1)
C11	6618(2)	2829(2)	2098(1)	40(1)
C11b	5569(2)	3643(2)	2237(1)	41(1)
C12	6270(2)	2187(2)	1676(1)	40(1)
C13	5766(16)	4291(11)	2690(4)	51(2)
C13b	8020(20)	2632(18)	2373(7)	50(3)
C14	8096(11)	2586(11)	2410(4)	52(2)
C14b	5860(30)	4433(19)	2682(7)	57(3)
C21	8065(3)	-183(2)	4316(1)	64(1)
C22	9607(3)	1732(2)	3810(1)	61(1)
C25	4471(3)	2612(2)	4830(1)	60(1)
C26	6112(3)	4474(2)	4319(1)	84(1)
C27	5114(2)	2244(1)	3759(1)	38(1)
C28	6141(2)	1435(1)	3602(1)	38(1)
C29	5782(2)	881(2)	3155(1)	38(1)
C30	4434(2)	1083(2)	2869(1)	38(1)
C30b	3400(2)	1875(2)	3028(1)	39(1)
C31	3400(2)	1875(2)	3028(1)	39(1)
C31b	4434(2)	1083(2)	2869(1)	38(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C32	3775(2)	2448(2)	3469(1)	41(1)
C33	4230(17)	459(10)	2405(4)	46(2)
C33b	1990(20)	2210(20)	2781(9)	57(4)
C34	1906(10)	2131(9)	2736(4)	48(1)
C34b	4010(40)	380(30)	2398(9)	44(4)

 Tab. A8: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **11**.

Si1–O1	1.6602(14)	O21–Si22	1.6525(16)	C27–C32	1.392(3)
Si1–C1	1.849(2)	O22–C33	1.282(14)	C27–C28	1.416(2)
Si1–C2	1.860(2)	O22b–C33b	1.30(2)	C27–Si22	1.8828(18)
Si1–C8	1.8854(19)	C7–C8	1.415(2)	C28–Si21	1.8840(19)
Si2–O1	1.6491(15)	C7–C12	1.392(2)	C28–C29	1.399(2)
Si2–C5	1.859(2)	C8–C9	1.403(2)	C29–C30	1.393(2)
Si2–C6	1.861(2)	C9–C10	1.394(3)	C30–C31	1.411(3)
Si2–C7	1.8906(18)	C10–C11	1.417(3)	C31–C34	1.519(7)
O2–C13	1.245(14)	C11–C14	1.530(9)	C32–C31	1.399(2)
O2b–C13b	1.251(18)	C12–C11	1.393(3)	C33–C30	1.468(9)
O21–Si21	1.6549(15)	C13–C10	1.456(10)		
Si2–O1–Si1	118.43(8)	C9–C10–C11	118.84(16)	C22–Si21–C28	113.16(10)
O1–Si1–C1	109.85(9)	C9–C10–C13	117.3(6)	C25–Si22–C27	111.70(10)
O1–Si1–C2	111.39(9)	C10–C9–C8	122.02(16)	C26–Si22–C25	110.35(12)
O1–Si1–C8	98.62(7)	C10–C11–C14	122.3(5)	C26–Si22–C27	112.55(12)
O1–Si2–C5	110.71(10)	C11–C10–C13	123.7(6)	C27–C28–Si21	111.75(12)
O1–Si2–C6	110.71(9)	C12–C7–Si2	128.18(13)	C27–C32–C31	122.17(17)
O1–Si2–C7	98.45(7)	C12–C7–C8	119.32(15)	C28–C27–Si22	112.86(13)
O2–C13–C10	125.9(10)	C12–C11–C10	119.22(16)	C29–C28–Si21	129.66(14)
C1–Si1–C2	110.87(11)	C12–C11–C14	118.4(5)	C29–C28–C27	118.59(16)
C1–Si1–C8	113.49(9)	Si22–O21–Si21	118.74(9)	C29–C30–C31	119.67(15)
C2–Si1–C8	112.05(9)	O21–Si21–C21	110.63(11)	C29–C30–C33	115.6(6)
C5–Si2–C6	111.51(11)	O21–Si21–C22	111.06(10)	C30–C29–C28	121.83(16)
C5–Si2–C7	111.52(9)	O21–Si21–C28	98.53(8)	C30–C31–C34	122.5(4)
C6–Si2–C7	113.27(9)	O21–Si22–C25	112.26(10)	C31–C30–C33	124.7(6)
C7–C8–Si1	111.99(12)	O21–Si22–C26	111.43(12)	C32–C27–Si22	127.86(13)
C7–C12–C11	121.92(16)	O21–Si22–C27	98.07(8)	C32–C27–C28	119.28(16)
C8–C7–Si2	112.43(13)	O22–C33–C30	123.3(11)	C32–C31–C30	118.44(16)
C9–C8–Si1	129.33(13)	C21–Si21–C22	110.06(11)	C32–C31–C34	119.1(4)
C9–C8–C7	118.66(16)	C21–Si21–C28	112.95(10)		

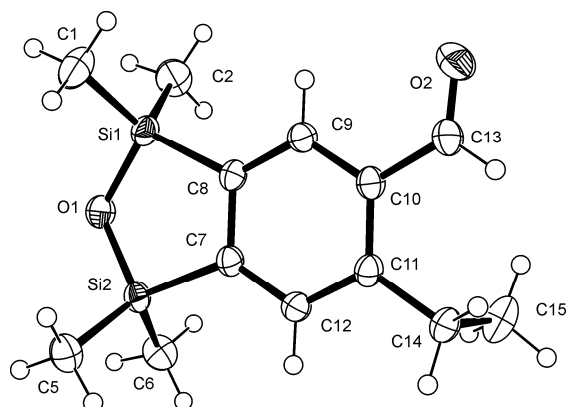
1-(6-Ethyl-1,1,3,3-tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanal (**12**)

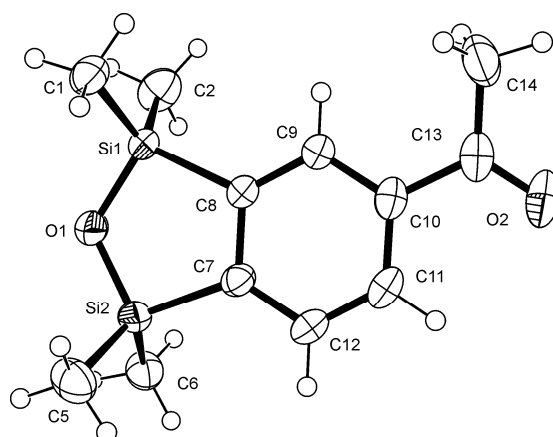
Abb. A3: Struktur von **12** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A9: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **12**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	8442(1)	7656(1)	11134(1)	27(1)
Si2	11518(1)	7452(1)	10444(1)	25(1)
O1	10454(1)	7525(1)	11231(1)	33(1)
O2	4009(1)	7354(1)	8604(1)	52(1)
C1	7774(2)	9215(2)	11537(1)	44(1)
C2	7433(2)	6301(2)	11617(1)	43(1)
C5	12793(2)	8918(1)	10355(1)	36(1)
C6	12761(2)	5964(1)	10430(1)	37(1)
C7	9766(1)	7411(1)	9723(1)	25(1)
C8	8238(1)	7545(1)	10066(1)	25(1)
C9	6825(1)	7516(1)	9598(1)	25(1)
C10	6902(1)	7322(1)	8809(1)	25(1)
C11	8415(1)	7151(1)	8468(1)	26(1)
C12	9831(1)	7221(1)	8935(1)	27(1)
C13	5357(2)	7292(1)	8344(1)	33(1)
C14	8564(2)	6793(1)	7636(1)	33(1)
C15	8178(2)	5368(2)	7500(1)	48(1)

Tab. A10: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **12**.

O1–Si1	1.6628(10)	C7–Si2	1.8872(12)	C10–C11	1.4094(16)
O1–Si2	1.6616(10)	C7–C8	1.4172(16)	C10–C13	1.4880(16)
C1–Si1	1.8569(15)	C7–C12	1.4025(16)	C11–C12	1.4043(16)
C2–Si1	1.8542(15)	C8–Si1	1.8827(12)	C11–C14	1.5180(16)
C5–Si2	1.8574(14)	C8–C9	1.4015(16)	C13–O2	1.2140(17)
C6–Si2	1.8533(14)	C9–C10	1.4046(16)	C14–C15	1.530(2)
Si2–O1–Si1	117.85(5)	C2–Si1–C8	112.58(6)	C9–C10–C11	120.42(10)
O1–Si1–C1	109.75(6)	C5–Si2–C7	112.51(6)	C9–C10–C13	118.67(11)
O1–Si1–C2	110.43(6)	C6–Si2–C5	111.66(7)	C10–C11–C14	122.70(10)
O1–Si1–C8	98.82(5)	C6–Si2–C7	112.42(6)	C11–C10–C13	120.90(11)
O1–Si2–C5	110.26(6)	C7–C8–Si1	112.20(8)	C11–C14–C15	111.36(11)
O1–Si2–C6	110.75(6)	C7–C12–C11	121.82(11)	C12–C7–Si2	127.84(9)
O1–Si2–C7	98.56(5)	C8–C7–Si2	112.35(8)	C12–C7–C8	119.76(10)
O2–C13–C10	124.48(12)	C8–C9–C10	121.32(11)	C12–C11–C10	118.10(10)
C1–Si1–C8	114.60(6)	C9–C8–Si1	129.20(9)	C12–C11–C14	119.02(10)
C2–Si1–C1	110.13(8)	C9–C8–C7	118.51(10)		

1-(1,1,3,3-Tetramethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (**13**)Abb. A4: Struktur von **13** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) 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}
Si1	3017(1)	11020(1)	6204(1)	31(1)
Si2	3599(1)	8666(1)	4736(1)	33(1)
O1	3844(1)	10291(2)	5469(1)	44(1)
O2	-799(1)	6698(2)	6297(2)	61(1)
C1	2671(2)	13038(2)	5728(2)	44(1)
C2	3416(2)	11040(3)	7696(2)	54(1)
C5	3641(2)	9076(3)	3241(2)	53(1)
C6	4410(1)	7028(2)	5186(2)	44(1)
C7	2363(1)	8316(2)	5129(1)	33(1)
C8	2075(1)	9487(2)	5864(1)	31(1)
C9	1182(1)	9386(2)	6263(1)	35(1)
C10	574(1)	8129(2)	5947(2)	37(1)
C11	864(1)	6982(2)	5213(2)	43(1)
C12	1740(1)	7074(2)	4804(2)	40(1)
C13	-370(1)	7951(3)	6396(2)	44(1)
C14	-769(2)	9333(3)	6975(2)	58(1)

Tab. A12: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **13**.

Si1–Si2	2.8397(8)	Si2–C5	1.857(2)	C8–C9	1.401(2)
Si1–O1	1.6575(14)	Si2–C6	1.851(2)	C9–C10	1.400(2)
Si1–C1	1.849(2)	Si2–C7	1.8863(18)	C10–C11	1.402(3)
Si1–C2	1.854(2)	O2–C13	1.220(2)	C10–C13	1.500(2)
Si1–C8	1.8817(17)	C7–C8	1.416(2)	C11–C12	1.384(3)
Si2–O1	1.6538(14)	C7–C12	1.406(2)	C13–C14	1.498(3)
Si2–O1–Si1	118.09(8)	O1–Si2–C5	110.57(10)	C9–C8–C7	119.86(15)
O1–Si1–C1	110.70(9)	C6–Si2–C5	110.85(10)	C9–C8–Si1	128.03(13)
O1–Si1–C2	111.13(10)	O1–Si2–C7	98.64(7)	C7–C8–Si1	112.10(12)
C1–Si1–C2	110.43(10)	C6–Si2–C7	112.29(8)	C10–C9–C8	120.57(16)
O1–Si1–C8	98.84(7)	C5–Si2–C7	112.85(10)	C9–C10–C11	119.09(16)
C1–Si1–C8	113.35(9)	O1–Si2–Si1	30.99(5)	C9–C10–C13	121.82(17)
C2–Si1–C8	111.92(9)	C6–Si2–Si1	122.84(7)	C11–C10–C13	119.06(17)
O1–Si1–Si2	30.91(5)	C5–Si2–Si1	121.52(8)	C12–C11–C10	120.99(16)
C1–Si1–Si2	121.90(6)	C7–Si2–Si1	67.65(5)	C11–C12–C7	120.45(16)

C2–Si1–Si2	122.78(8)	C12–C7–C8	119.02(15)	O2–C13–C14	120.73(19)
C8–Si1–Si2	67.93(5)	C12–C7–Si2	128.66(13)	O2–C13–C10	120.4(2)
O1–Si2–C6	111.08(9)	C8–C7–Si2	112.31(12)	C14–C13–C10	118.84(17)

1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (**14**)

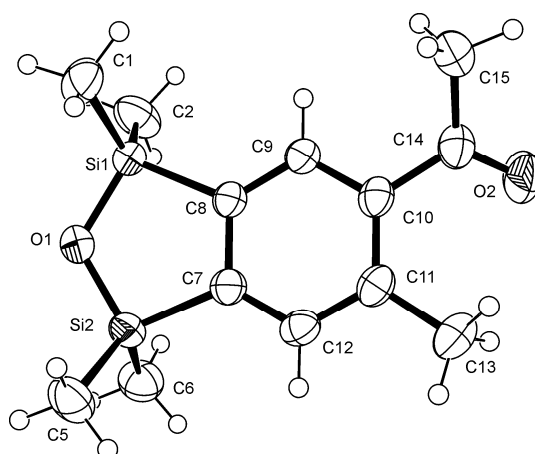


Abb. A5: Struktur von **14** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A13: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **14**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	1344(1)	1521(1)	1406(1)	38(1)
Si2	325(1)	3100(1)	2277(1)	40(1)
O1	712(1)	1685(1)	2132(1)	44(1)
O2	2142(1)	6362(1)	-623(1)	67(1)
C1	979(2)	310(2)	739(1)	66(1)
C2	2383(1)	1164(2)	1738(1)	63(1)
C5	-798(1)	3035(2)	2350(1)	59(1)
C6	781(1)	3810(2)	3134(1)	59(1)
C7	706(1)	3896(1)	1397(1)	37(1)
C8	1247(1)	3123(1)	988(1)	36(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C9	1609(1)	3587(1)	334(1)	38(1)
C10	1456(1)	4805(1)	84(1)	38(1)
C11	903(1)	5571(1)	478(1)	40(1)
C12	536(1)	5092(1)	1126(1)	40(1)
C13	685(1)	6873(1)	225(1)	53(1)
C14	1922(1)	5278(1)	-585(1)	45(1)
C15	2126(1)	4380(2)	-1208(1)	63(1)

Tab. A14: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **14**.

Si1–O1	1.6659(10)	Si2–C6	1.8602(16)	C9–C10	1.4035(17)
Si1–C1	1.8592(17)	Si2–C7	1.8882(13)	C10–C11	1.4124(19)
Si1–C2	1.8473(18)	O2–C14	1.2200(18)	C10–C14	1.5027(18)
Si1–C8	1.8797(13)	C7–C12	1.3995(19)	C11–C12	1.3972(19)
Si2–O1	1.6670(11)	C7–C8	1.4171(18)	C11–C13	1.5109(19)
Si2–C5	1.8542(18)	C8–C9	1.3978(18)	C14–C15	1.505(2)
Si1–O1–Si2	116.99(6)	C2–Si1–C1	110.97(10)	C9–C10–C11	120.07(12)
O1–Si1–C1	111.46(8)	C2–Si1–C8	113.20(8)	C9–C10–C14	118.26(12)
O1–Si1–C2	110.62(7)	C5–Si2–C6	111.10(8)	C10–C11–C13	122.95(13)
O1–Si1–C8	98.96(5)	C5–Si2–C7	113.91(7)	C10–C14–C15	118.61(12)
O1–Si2–C5	110.91(7)	C6–Si2–C7	110.99(7)	C11–C10–C14	121.61(12)
O1–Si2–C6	110.24(7)	C7–C8–Si1	112.79(9)	C11–C12–C7	122.32(12)
O1–Si2–C7	99.11(5)	C8–C7–Si2	111.52(9)	C12–C7–Si2	129.31(10)
O2–C14–C10	121.13(13)	C8–C9–C10	121.29(12)	C12–C7–C8	119.16(12)
O2–C14–C15	120.26(14)	C9–C8–Si1	128.22(10)	C12–C11–C10	118.16(12)
C1–Si1–C8	111.11(7)	C9–C8–C7	118.93(12)	C12–C11–C13	118.89(13)

1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (**16**)

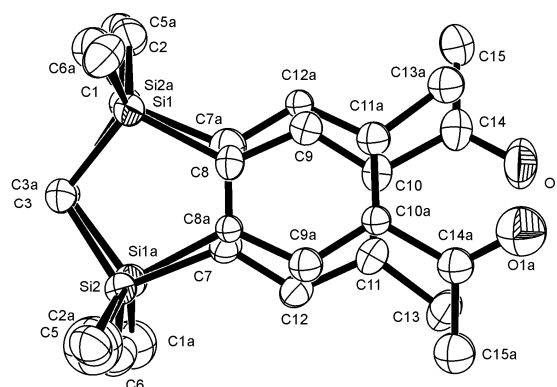


Abb. A6: Struktur von **16** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Tab. A15: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **16**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	6459(2)	1483(2)	1884(1)	32(1)
Si2	6436(2)	1400(2)	3658(1)	34(1)
O1	9099(2)	7973(2)	2806(1)	59(1)
C1	4839(4)	2060(6)	1134(3)	48(1)
C2	7573(5)	679(7)	1303(3)	48(1)
C3	6166(4)	249(4)	2702(2)	37(1)
C5	4814(5)	1938(5)	3825(3)	47(1)
C6	7560(5)	581(5)	4625(2)	53(1)
C7	7259(3)	3070(3)	3370(2)	32(1)
C8	7278(4)	3106(3)	2529(3)	30(1)
C9	7874(2)	4319(3)	2281(2)	34(1)
C10	8410(2)	5497(2)	2804(2)	32(1)
C11	8392(2)	5450(2)	3636(2)	34(1)
C12	7818(2)	4232(2)	3892(2)	34(1)
C13	8972(2)	6637(3)	4264(2)	47(1)
C14	8968(2)	6784(2)	2460(2)	39(1)
C15	9337(2)	6603(3)	1671(2)	49(1)
Si1a	6558(11)	1518(12)	3603(7)	33(2)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Si2a	6542(13)	1347(13)	1835(7)	31(2)
O1a	9153(11)	7995(12)	3486(7)	70(3)
C1a	7790(30)	750(40)	4552(14)	76(11)
C2a	4990(30)	1860(40)	3870(20)	89(15)
C3a	6437(19)	162(17)	2731(9)	22(4)
C5a	7580(30)	470(40)	1251(18)	46(8)
C6a	4890(20)	1810(30)	1070(16)	46(7)
C7a	7290(30)	3050(20)	2375(10)	40(7)
C8a	7245(17)	3142(15)	3186(8)	22(4)
C9a	7831(14)	4402(13)	3631(8)	34(4)
C10a	8375(10)	5523(10)	3274(7)	25(2)
C11a	8408(11)	5412(12)	2463(7)	33(3)
C12a	7858(12)	4183(13)	2035(7)	23(3)
C13a	9020(12)	6544(13)	2023(9)	39(3)
C14a	8924(11)	6853(12)	3804(7)	38(2)
C15a	9082(14)	6810(16)	4707(8)	49(3)

Tab. A16: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **16**.

Si1–C1	1.871(3)	C10–C9	1.400(3)	O1a–C14a	1.228(13)
Si1–C2	1.879(4)	C10–C11	1.411(3)	C3a–Si2a	1.888(13)
Si1–C3	1.876(3)	C11–C13	1.514(3)	C7a–C12a	1.396(13)
Si2–C5	1.867(4)	C12–C11	1.391(3)	C8a–Si1a	1.872(11)
Si2–C6	1.867(3)	C14–C10	1.502(3)	C8a–C7a	1.387(14)
Si2–C7	1.883(3)	C15–C14	1.501(3)	C9a–C8a	1.412(12)
O1–C14	1.221(3)	Si1a–C1a	1.872(15)	C10a–C9a	1.391(11)
C3–Si2	1.876(3)	Si1a–C2a	1.847(15)	C10a–C11a	1.383(13)
C7–C12	1.393(3)	Si1a–C3a	1.899(13)	C11a–C13a	1.520(13)
C8–Si1	1.891(3)	Si2a–C5a	1.848(15)	C12a–C11a	1.367(11)
C8–C7	1.426(5)	Si2a–C6a	1.880(15)	C14a–C10a	1.518(12)
C9–C8	1.394(3)	Si2a–C7a	1.855(12)	C15a–C14a	1.485(13)
Si2–C3–Si1	106.31(17)	C9–C10–C11	119.00(18)	C5a–Si2a–C7a	113.4(13)
O1–C14–C10	120.8(2)	C9–C10–C14	119.1(2)	C6a–Si2a–C3a	114.9(13)
O1–C14–C15	120.0(2)	C10–C11–C13	123.8(2)	C7a–Si2a–C3a	101.7(8)
C1–Si1–C2	109.6(2)	C11–C10–C14	121.88(19)	C7a–Si2a–C6a	108.8(12)
C1–Si1–C3	110.9(2)	C11–C12–C7	123.5(3)	C7a–C8a–Si1a	116.8(9)
C1–Si1–C8	109.7(2)	C12–C7–Si2	126.4(2)	C7a–C8a–C9a	116.1(10)
C2–Si1–C8	111.1(2)	C12–C7–C8	119.0(2)	C8a–Si1a–C3a	99.8(7)
C3–Si1–C2	114.2(2)	C12–C11–C10	117.82(18)	C8a–C7a–Si2a	113.8(9)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C3–Si1–C8	100.98(16)	C12–C11–C13	118.4(2)	C8a–C7a–C12a	120.1(10)
C3–Si2–C7	101.39(15)	C15–C14–C10	119.13(19)	C9a–C8a–Si1a	126.8(9)
C5–Si2–C3	111.3(2)	Si2a–C3a–Si1a	103.9(8)	C9a–C10a–C14a	117.7(10)
C5–Si2–C6	109.9(2)	O1a–C14a–C15a	119.6(11)	C10a–C9a–C8a	122.5(10)
C5–Si2–C7	109.33(18)	O1a–C14a–C10a	120.6(11)	C10a–C11a–C13a	124.8(10)
C6–Si2–C3	115.2(2)	C1a–Si1a–C3a	107.1(12)	C11a–C10a–C9a	120.5(9)
C6–Si2–C7	109.3(2)	C1a–Si1a–C8a	111.9(11)	C11a–C10a–C14a	121.8(9)
C7–C8–Si1	114.79(18)	C2a–Si1a–C1a	106.9(13)	C11a–C12a–C7a	123.7(10)
C8–C7–Si2	114.59(18)	C2a–Si1a–C3a	115.8(14)	C12a–C7a–Si2a	126.1(11)
C8–C9–C10	123.5(3)	C2a–Si1a–C8a	115.1(13)	C12a–C11a–C10a	117.0(9)
C9–C8–Si1	128.1(3)	C5a–Si2a–C3a	111.0(13)	C12a–C11a–C13a	118.2(10)
C9–C8–C7	117.1(3)	C5a–Si2a–C6a	107.2(12)	C15a–C14a–C10a	119.6(10)

(3*E*,5*E*)-5,6-Bis(trimethylsilyl)-3-hexadien-2-on (**23b**)

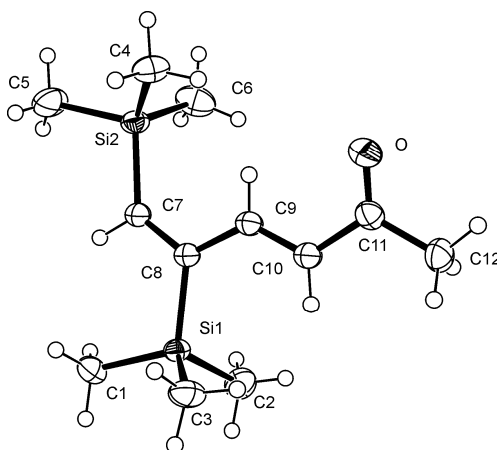


Abb. A7: Struktur von **23b** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **23b**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	11290(1)	4747(1)	989(1)	26(1)
Si2	6712(1)	4683(1)	1090(1)	30(1)
O	8728(1)	6614(1)	2720(1)	45(1)
C1	11251(1)	3785(1)	402(1)	35(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C2	12011(2)	6119(1)	777(1)	46(1)
C3	12320(1)	4102(1)	1523(1)	40(1)
C4	6230(1)	4285(1)	1782(1)	40(1)
C5	5876(2)	3698(2)	618(1)	62(1)
C6	6198(2)	6153(2)	942(1)	50(1)
C7	8524(1)	4544(1)	965(1)	28(1)
C8	9555(1)	4982(1)	1235(1)	25(1)
C9	9312(1)	5623(1)	1723(1)	28(1)
C10	10182(1)	6187(1)	2016(1)	30(1)
C11	9789(1)	6772(1)	2514(1)	31(1)
C12	10773(1)	7571(1)	2742(1)	40(1)

Tab. A18: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23b**.

C1–Si1	1.8734(13)	C6–Si2	1.8672(17)	C9–C10	1.3400(16)
C2–Si1	1.8726(14)	C7–C8	1.3615(16)	C10–C11	1.4910(16)
C3–Si1	1.8758(13)	C7–Si2	1.8904(12)	C11–O	1.2205(16)
C4–Si2	1.8764(13)	C8–C9	1.4707(15)	C11–C12	1.5024(18)
C5–Si2	1.8780(16)	C8–Si1	1.9038(11)		
O–C11–C10	121.90(11)	C3–Si1–C8	110.62(5)	C7–C8–Si1	120.39(8)
O–C11–C12	122.13(11)	C4–Si2–C5	108.12(8)	C7–C8–C9	119.12(10)
C1–Si1–C3	109.16(6)	C4–Si2–C7	113.07(6)	C8–C7–Si2	130.22(9)
C1–Si1–C8	109.12(5)	C5–Si2–C7	106.76(6)	C9–C8–Si1	120.48(8)
C2–Si1–C1	108.48(7)	C6–Si2–C4	110.41(7)	C9–C10–C11	121.28(11)
C2–Si1–C3	109.96(7)	C6–Si2–C5	109.35(9)	C10–C9–C8	127.62(10)
C2–Si1–C8	109.46(6)	C6–Si2–C7	109.01(7)	C10–C11–C12	115.96(11)

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1,1,3,3,6-pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**26**)

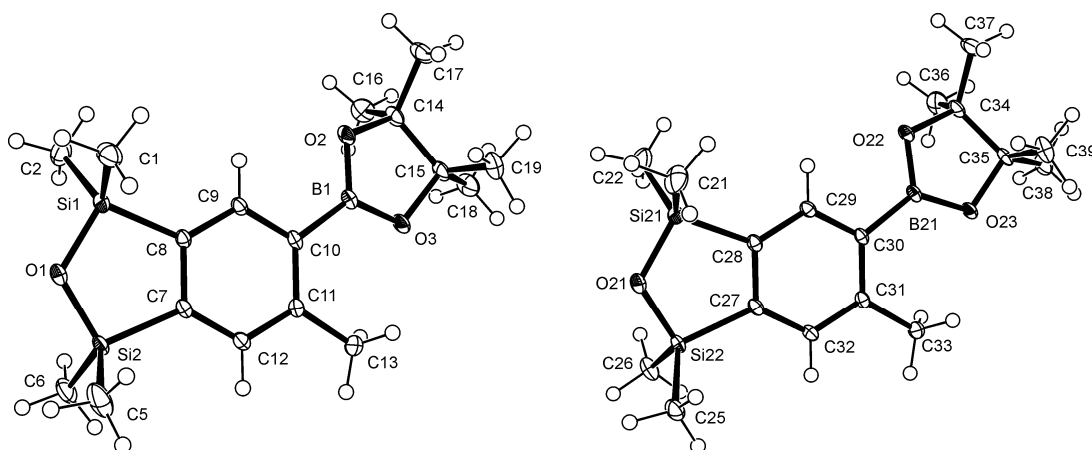


Abb. A8: Struktur von **26** im Kristall (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A19: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **26**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	3238(1)	3692(1)	1045(1)	16(1)
Si2	2509(1)	4667(1)	606(1)	14(1)
Si21	3490(1)	10318(1)	2349(1)	15(1)
Si22	2507(1)	11454(1)	1956(1)	14(1)
O1	2458(1)	4605(1)	908(1)	18(1)
O2	6640(1)	819(1)	763(1)	17(1)
O3	6888(1)	891(1)	347(1)	18(1)
O21	2566(1)	11202(1)	2253(1)	19(1)
O22	6875(1)	7849(1)	1924(1)	17(1)
O23	6712(1)	7803(1)	1507(1)	15(1)
B1	6276(1)	1234(1)	544(1)	14(1)
B21	6297(1)	8194(1)	1723(1)	12(1)
C1	2359(2)	2631(1)	1186(1)	28(1)
C2	4127(2)	4346(2)	1277(1)	30(1)
C5	1136(2)	4351(2)	474(1)	38(1)
C6	2994(2)	6003(1)	502(1)	26(1)
C7	3578(1)	3599(1)	550(1)	13(1)
C8	3992(1)	3158(1)	770(1)	12(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C9	4836(1)	2388(1)	757(1)	13(1)
C10	5289(1)	2045(1)	532(1)	13(1)
C11	4841(1)	2465(1)	313(1)	13(1)
C12	3994(1)	3229(1)	326(1)	14(1)
C13	5261(2)	2118(1)	65(1)	21(1)
C14	7698(1)	284(1)	715(1)	17(1)
C15	7632(1)	46(1)	434(1)	18(1)
C16	8605(2)	1083(1)	782(1)	26(1)
C17	7774(2)	-702(1)	879(1)	25(1)
C18	8731(2)	139(1)	300(1)	26(1)
C19	7078(2)	-1016(1)	373(1)	27(1)
C21	2791(2)	9173(2)	2502(1)	32(1)
C22	4511(2)	10971(2)	2554(1)	38(1)
C25	1085(1)	11207(1)	1838(1)	20(1)
C26	2953(1)	12849(1)	1888(1)	22(1)
C27	3574(1)	10464(1)	1847(1)	12(1)
C28	4090(1)	9925(1)	2045(1)	12(1)
C29	4940(1)	9193(1)	1993(1)	12(1)
C30	5295(1)	8976(1)	1753(1)	11(1)
C31	4760(1)	9503(1)	1555(1)	11(1)
C32	3913(1)	10235(1)	1607(1)	13(1)
C33	5098(1)	9322(1)	1291(1)	16(1)
C34	7882(1)	7328(1)	1835(1)	17(1)
C35	7548(1)	6999(1)	1570(1)	15(1)
C36	8804(1)	8161(2)	1841(1)	27(1)
C37	8159(2)	6406(2)	2006(1)	30(1)
C38	8474(1)	7053(1)	1381(1)	20(1)
C39	6966(2)	5913(1)	1558(1)	24(1)

Tab. A20: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **26**.

Si1–Si2	2.8268(6)	O2–B1	1.3726(19)	C14–C17	1.522(2)
Si21–Si22	2.8290(6)	O2–C14	1.4601(17)	C15–C18	1.515(2)
Si1–O1	1.6545(11)	O3–B1	1.3719(19)	C15–C19	1.521(2)
Si1–C1	1.8587(18)	O3–C15	1.4639(17)	C27–C32	1.4014(19)
Si1–C2	1.8461(18)	O23–B21	1.3716(18)	C28–C27	1.4123(19)
Si1–C8	1.8752(14)	O23–C35	1.4614(17)	C28–C29	1.3994(19)
Si2–O1	1.6504(12)	O22–B21	1.3679(18)	C29–C30	1.4028(18)
Si2–C5	1.8441(19)	O22–C34	1.4583(17)	C30–B21	1.559(2)
Si2–C6	1.8547(17)	C7–C8	1.4129(19)	C31–C30	1.4157(18)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Si2-C7	1.8767(14)	C7-C12	1.3968(19)	C31-C32	1.3960(18)
Si21-O21	1.6514(12)	C8-C9	1.4003(18)	C31-C33	1.5121(19)
Si21-C21	1.8562(19)	C9-C10	1.4060(19)	C34-C35	1.557(2)
Si21-C22	1.8506(19)	C10-B1	1.562(2)	C34-C36	1.520(2)
Si21-C28	1.8754(14)	C11-C10	1.4118(19)	C34-C37	1.516(2)
Si22-O21	1.6528(12)	C11-C13	1.506(2)	C35-C38	1.518(2)
Si22-C25	1.8523(17)	C12-C11	1.3973(19)	C39-C35	1.526(2)
Si22-C26	1.8584(16)	C14-C15	1.563(2)		
Si22-C27	1.8772(14)	C14-C16	1.523(2)		
Si2-O1-Si1	117.60(6)	B1-O2-C14	107.19(11)	C19-C15-C14	113.77(13)
Si21-O21-Si22	117.78(6)	B1-O3-C15	107.30(11)	C21-Si21-Si22	122.49(7)
O1-Si1-Si2	31.16(4)	B21-O22-C34	107.23(11)	C21-Si21-C28	111.83(7)
O1-Si1-C1	110.72(7)	B21-O23-C35	106.97(11)	C22-Si21-Si22	120.97(8)
O1-Si1-C2	109.50(8)	C1-Si1-Si2	118.62(6)	C22-Si21-C21	111.60(11)
O1-Si1-C8	99.02(6)	C1-Si1-C8	110.61(7)	C22-Si21-C28	113.21(8)
O1-Si2-Si1	31.24(4)	C2-Si1-Si2	124.70(7)	C25-Si22-Si21	124.45(5)
O1-Si2-C5	110.12(9)	C2-Si1-C1	111.29(9)	C25-Si22-C26	110.68(8)
O1-Si2-C6	111.06(7)	C2-Si1-C8	115.06(8)	C25-Si22-C27	114.41(7)
O1-Si2-C7	98.89(6)	C5-Si2-Si1	120.99(8)	C26-Si22-Si21	119.93(6)
O2-C14-C15	102.58(11)	C5-Si2-C6	110.83(10)	C26-Si22-C27	110.84(7)
O2-C14-C16	106.46(12)	C5-Si2-C7	113.49(7)	C27-Si22-Si21	67.88(4)
O2-C14-C17	108.52(12)	C6-Si2-Si1	123.26(6)	C27-C28-Si21	112.37(10)
O3-C15-C14	102.30(11)	C6-Si2-C7	111.91(7)	C28-Si21-Si22	67.74(4)
O3-C15-C18	108.71(12)	C7-Si2-Si1	67.67(4)	C28-C27-Si22	111.95(10)
O3-C15-C19	106.73(13)	C7-C8-Si1	111.81(10)	C28-C29-C30	122.49(12)
O3-B1-O2	113.16(13)	C7-C12-C11	122.02(13)	C29-C28-Si21	129.08(10)
O3-B1-C10	125.31(13)	C8-Si1-Si2	67.97(4)	C29-C28-C27	118.55(12)
O2-B1-C10	121.50(13)	C8-C7-Si2	112.30(10)	C29-C30-C31	118.67(12)
O21-Si21-Si22	31.12(4)	C8-C9-C10	122.30(12)	C29-C30-B21	116.94(12)
O21-Si21-C21	110.59(8)	C9-C8-Si1	129.48(10)	C30-C31-C33	122.02(12)
O21-Si21-C22	110.10(9)	C9-C8-C7	118.65(12)	C31-C30-B21	124.34(12)
O21-Si21-C28	98.84(6)	C9-C10-B1	117.14(12)	C31-C32-C27	122.28(12)
O21-Si22-Si21	31.09(4)	C9-C10-C11	118.44(12)	C32-C27-Si22	128.93(10)
O21-Si22-C25	110.38(7)	C10-C11-C13	121.63(13)	C32-C27-C28	119.11(12)
O21-Si22-C26	111.10(7)	C11-C10-B1	124.41(13)	C32-C31-C30	118.88(12)
O21-Si22-C27	98.92(6)	C12-C7-Si2	128.50(11)	C32-C31-C33	119.07(12)
O22-B21-O23	113.11(12)	C12-C7-C8	119.19(12)	C36-C34-C35	112.89(13)
O22-B21-C30	120.48(12)	C12-C11-C10	119.31(12)	C37-C34-C36	110.26(15)
O22-C34-C35	102.23(11)	C12-C11-C13	119.06(13)	C37-C34-C35	115.20(13)

O22–C34–C36	107.10(12)	C16–C14–C15	113.26(13)	C38–C35–C34	115.32(13)
O22–C34–C37	108.47(13)	C17–C14–C15	115.07(13)	C38–C35–C39	110.33(12)
O23–B21–C30	126.39(13)	C17–C14–C16	110.22(14)	C39–C35–C34	113.09(13)
O23–C35–C34	102.47(10)	C18–C15–C14	114.55(14)		
O23–C35–C38	108.34(11)	C18–C15–C19	110.10(14)		

Methyl-4-[1-(1,1,3,3,6-pentamethyl-2-oxa-1,3-disilaindan-5-yl)vinyl]benzoat (**28**)

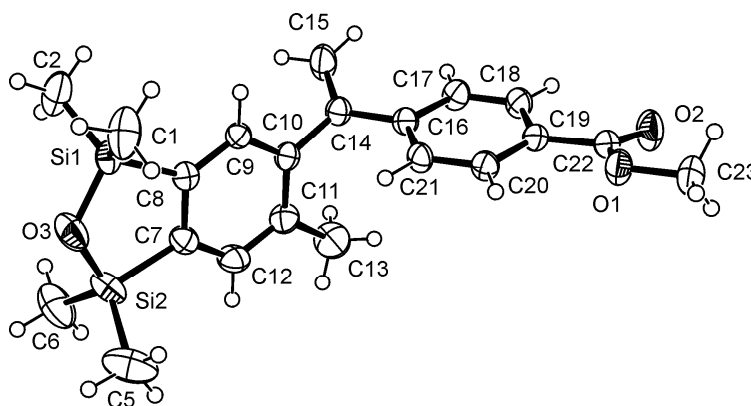


Abb. A9: Struktur von **28** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A21: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **28**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	3683(1)	1688(1)	2102(1)	34(1)
Si2	4874(1)	1629(1)	2800(1)	51(1)
O1	3315(1)	-1638(1)	1615(2)	43(1)
O2	3138(1)	-1910(1)	4922(2)	56(1)
O3	4328(1)	1883(1)	1634(3)	55(1)
C1	3314(1)	1559(1)	-475(4)	63(1)
C2	3260(1)	2089(1)	3703(4)	60(1)
C5	5385(1)	1417(1)	761(5)	89(1)
C6	5233(1)	2002(1)	4764(5)	79(1)
C7	4474(1)	1164(1)	4142(3)	36(1)
C8	3880(1)	1185(1)	3743(3)	31(1)

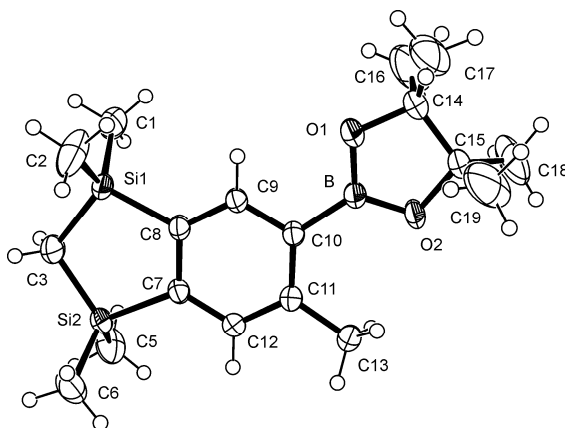
Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C9	3524(1)	862(1)	4628(3)	30(1)
C10	3742(1)	520(1)	5908(3)	31(1)
C11	4333(1)	499(1)	6300(3)	39(1)
C12	4687(1)	822(1)	5403(3)	43(1)
C13	4586(1)	148(1)	7746(4)	62(1)
C14	3338(1)	196(1)	6925(3)	33(1)
C15	2985(1)	330(1)	8493(4)	53(1)
C16	3329(1)	-266(1)	6108(3)	31(1)
C17	3110(1)	-610(1)	7379(3)	36(1)
C18	3090(1)	-1038(1)	6605(3)	38(1)
C19	3281(1)	-1136(1)	4515(3)	33(1)
C20	3504(1)	-798(1)	3240(3)	34(1)
C21	3532(1)	-370(1)	4034(3)	34(1)
C22	3239(1)	-1601(1)	3755(3)	36(1)
C23	3279(1)	-2083(1)	752(4)	53(1)

Tab. A22: Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **28**.

O3-Si1	1.6467(16)	C8-Si1	1.8879(17)	C17-C18	1.383(2)
O3-Si2	1.6563(18)	C9-C10	1.401(2)	C18-C19	1.399(3)
C1-Si1	1.855(2)	C10-C11	1.404(3)	C19-C20	1.394(2)
C2-Si1	1.854(2)	C10-C14	1.502(2)	C19-C22	1.491(2)
C5-Si2	1.854(3)	C11-C12	1.397(3)	C20-C21	1.390(2)
C6-Si2	1.860(3)	C11-C13	1.512(3)	C22-O2	1.206(2)
C7-C12	1.391(3)	C14-C15	1.337(3)	C22-O1	1.341(2)
C7-C8	1.413(3)	C14-C16	1.491(2)	C23-O1	1.453(2)
C7-Si2	1.8871(19)	C16-C17	1.403(2)		
C8-C9	1.397(2)	C16-C21	1.404(2)		
Si1-O3-Si2	117.61(9)	C5-Si2-Si1	123.64(12)	C12-C7-Si2	128.81(16)
O1-C22-C19	112.48(14)	C5-Si2-C6	111.41(16)	C12-C7-C8	119.04(17)
O2-C22-O1	123.45(16)	C5-Si2-C7	111.05(13)	C12-C11-C10	118.79(17)
O2-C22-C19	124.06(18)	C6-Si2-Si1	120.44(12)	C12-C11-C13	119.7(2)
O3-Si2-Si1	31.09(5)	C6-Si2-C7	113.08(11)	C15-C14-C10	119.61(16)
O3-Si1-Si2	31.29(6)	C7-Si2-Si1	67.93(6)	C15-C14-C16	121.52(17)
O3-Si1-C1	110.61(12)	C7-C8-Si1	111.76(12)	C16-C14-C10	118.84(15)
O3-Si1-C2	110.36(11)	C7-C12-C11	122.20(19)	C17-C16-C14	120.97(15)
O3-Si1-C8	99.29(8)	C8-Si1-Si2	68.10(6)	C17-C16-C21	118.00(15)
O3-Si2-C5	111.26(13)	C8-C7-Si2	112.16(13)	C17-C18-C19	120.50(16)
O3-Si2-C6	110.49(13)	C8-C9-C10	121.48(17)	C18-C17-C16	121.02(16)

O3–Si2–C7	98.96(8)	C9–C8–Si1	129.16(14)	C18–C19–C22	118.07(15)
C1–Si1–Si2	125.30(11)	C9–C8–C7	119.02(16)	C20–C19–C18	119.16(15)
C1–Si1–C8	113.91(9)	C9–C10–C11	119.47(16)	C20–C19–C22	122.77(16)
C2–Si1–Si2	119.11(10)	C9–C10–C14	119.39(16)	C20–C21–C16	121.08(15)
C2–Si1–C1	110.36(13)	C10–C11–C13	121.41(18)	C21–C16–C14	121.03(15)
C2–Si1–C8	111.85(9)	C11–C10–C14	121.07(15)	C21–C20–C19	120.22(16)

 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1,1,3,3,6-pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**31**)

 Abb. A10: Struktur von **31** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

 Tab. A23: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **31**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	9319(1)	9771(1)	7093(1)	34(1)
Si2	7460(1)	10126(1)	4895(1)	32(1)
O1	8841(1)	6391(2)	9803(2)	53(1)
O2	7473(1)	5513(2)	8732(2)	62(1)
B	8006(1)	6398(2)	8773(2)	31(1)
C1	10244(2)	8832(3)	7162(4)	66(1)
C2	9786(3)	10727(3)	8455(3)	72(1)
C3	8695(2)	10584(2)	5635(2)	47(1)
C5	7068(2)	9437(3)	3384(2)	55(1)
C6	6679(2)	11326(2)	4761(3)	55(1)
C7	7505(1)	9011(1)	6012(2)	27(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C8	8379(1)	8844(2)	7029(2)	29(1)
C9	8487(1)	8010(2)	7882(2)	28(1)
C10	7757(1)	7328(2)	7765(2)	26(1)
C11	6880(1)	7521(2)	6755(2)	27(1)
C12	6774(1)	8355(2)	5902(2)	28(1)
C13	6055(1)	6833(2)	6553(2)	37(1)
C14	8938(2)	5329(2)	10451(2)	47(1)
C15	7947(2)	4915(3)	9907(3)	62(1)
C16	9538(4)	4597(5)	10165(5)	102(2)
C17	9464(3)	5541(4)	11801(3)	94(2)
C18	7780(4)	3671(4)	9738(5)	154(3)
C19	7507(4)	5364(6)	10636(6)	134(3)

Tab. A24: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **31**.

O1–C14	1.448(2)	C7–C12	1.395(2)	C11–C13	1.509(2)
B–O1	1.364(3)	C7–C8	1.407(3)	C14–C16	1.495(5)
B–O2	1.350(2)	C7–Si2	1.8945(17)	C14–C17	1.507(5)
C1–Si1	1.868(3)	C8–C9	1.396(2)	C14–C15	1.532(4)
C2–Si1	1.869(3)	C8–Si1	1.8810(18)	C15–C18	1.470(5)
C3–Si1	1.868(2)	C9–C10	1.407(2)	C15–O2	1.471(3)
C3–Si2	1.881(2)	C10–C11	1.411(3)	C15–C19	1.533(7)
C5–Si2	1.870(3)	C10–B	1.565(3)		
C6–Si2	1.867(3)	C11–C12	1.397(2)		
Si1–C3–Si2	106.83(11)	C3–Si1–C2	112.66(16)	C9–C10–C11	118.04(15)
O1–B–C10	121.19(16)	C3–Si1–C8	101.57(9)	C10–C11–C13	121.85(15)
O1–C14–C15	102.85(18)	C3–Si2–C7	101.29(9)	C11–C10–B	125.97(15)
O1–C14–C16	104.5(2)	C5–Si2–C3	111.99(14)	C12–C7–Si2	126.47(14)
O1–C14–C17	110.0(2)	C5–Si2–C7	109.53(11)	C12–C7–C8	118.91(16)
O2–B–O1	112.40(17)	C6–Si2–C3	112.71(14)	C12–C11–C10	119.17(15)
O2–B–C10	126.37(17)	C6–Si2–C5	110.66(15)	C12–C11–C13	118.97(16)
O2–C15–C14	103.22(18)	C6–Si2–C7	110.28(10)	C14–C15–C19	111.3(4)
O2–C15–C19	105.5(3)	C7–C8–Si1	115.63(13)	C16–C14–C15	115.2(4)
B–O1–C14	108.74(17)	C7–C12–C11	122.43(16)	C16–C14–C17	106.4(4)
B–O2–C15	107.88(18)	C8–C7–Si2	114.61(13)	C17–C14–C15	117.2(3)
C1–Si1–C2	110.25(19)	C8–C9–C10	122.65(17)	C18–C15–O2	110.5(3)
C1–Si1–C8	109.12(10)	C9–C8–Si1	125.58(14)	C18–C15–C14	117.5(4)
C2–Si1–C8	109.96(11)	C9–C8–C7	118.78(16)	C18–C15–C19	108.0(5)
C3–Si1–C1	112.91(15)	C9–C10–B	115.98(15)		

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 (**33**)

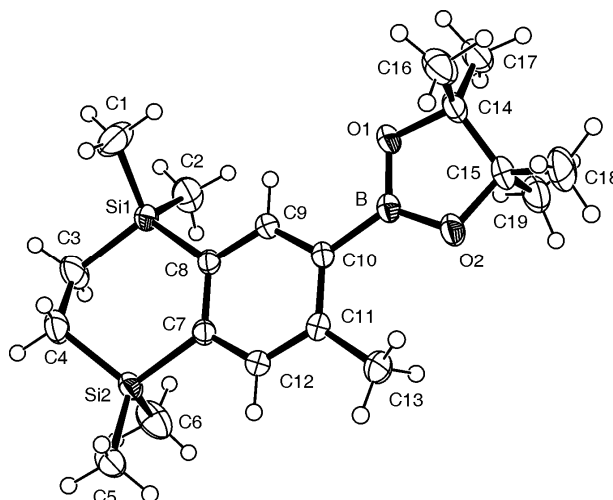


Abb. A11: Struktur von **33** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A25: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **33**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	4292(1)	5619(1)	7074(1)	30(1)
Si2	2529(1)	6872(1)	7708(1)	28(1)
B	1879(1)	4160(1)	2843(1)	26(1)
O1	2596(1)	3656(1)	2667(1)	36(1)
O2	1093(1)	4047(1)	1848(1)	36(1)
C1	4750(1)	4319(2)	7564(2)	56(1)
C2	4947(1)	6231(2)	6128(2)	48(1)
C3	4395(1)	6401(2)	8531(2)	47(1)
C4	3551(1)	6366(2)	8971(2)	42(1)
C5	1511(1)	6890(1)	8244(2)	42(1)
C6	2749(2)	8186(1)	7251(2)	54(1)
C7	2342(1)	6020(1)	6285(1)	25(1)
C8	3069(1)	5512(1)	6041(1)	24(1)
C9	2866(1)	4912(1)	4941(1)	25(1)
C10	1990(1)	4806(1)	4067(1)	24(1)
C11	1274(1)	5318(1)	4318(1)	26(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C12	1466(1)	5900(1)	5424(1)	27(1)
C13	310(1)	5280(2)	3429(2)	41(1)
C14	2234(1)	3023(1)	1535(1)	34(1)
C15	1337(1)	3573(1)	813(1)	34(1)
C16	2082(2)	1963(1)	1997(2)	51(1)
C17	2929(1)	2978(2)	843(2)	47(1)
C18	561(1)	2892(2)	70(2)	53(1)
C19	1455(2)	4440(1)	-28(2)	47(1)

Tab. A26: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **33**.

Si1–C1	1.8715(19)	O2–C15	1.4641(18)	C10–C11	1.4091(19)
Si1–C2	1.8708(19)	B–O1	1.3696(19)	C11–C12	1.3975(19)
Si1–C3	1.8834(17)	B–O2	1.3682(18)	C11–C13	1.5105(19)
Si1–C8	1.8873(14)	B–C10	1.5674(19)	C14–C17	1.519(2)
Si2–C4	1.8740(18)	C3–C4	1.548(2)	C14–C16	1.536(2)
Si2–C5	1.8688(18)	C7–C12	1.4009(19)	C14–C15	1.551(2)
Si2–C6	1.8708(19)	C7–C8	1.4180(18)	C15–C18	1.519(2)
Si2–C7	1.8854(14)	C8–C9	1.4040(18)	C15–C19	1.527(2)
O1–C14	1.4639(16)	C9–C10	1.4041(18)		
B–O1–C14	107.11(11)	C2–Si1–C8	108.55(7)	C9–C10–B	117.78(12)
B–O2–C15	106.86(12)	C3–Si1–C8	110.69(7)	C9–C10–C11	118.08(12)
O1–B–C10	121.44(12)	C3–C4–Si2	110.90(12)	C10–C11–C13	122.69(12)
O1–C14–C15	102.17(11)	C4–Si2–C7	106.24(7)	C11–C10–B	124.08(12)
O1–C14–C16	106.94(12)	C4–C3–Si1	114.21(12)	C11–C12–C7	123.22(12)
O1–C14–C17	108.50(13)	C5–Si2–C4	111.72(8)	C12–C7–Si2	119.58(10)
O2–B–O1	113.06(12)	C5–Si2–C6	108.91(9)	C12–C7–C8	118.66(12)
O2–B–C10	125.49(13)	C5–Si2–C7	110.98(7)	C12–C11–C10	118.68(12)
O2–C15–C14	102.34(11)	C6–Si2–C4	110.39(10)	C12–C11–C13	118.62(13)
O2–C15–C18	108.50(14)	C6–Si2–C7	108.54(7)	C16–C14–C15	112.86(15)
O2–C15–C19	105.82(13)	C7–C8–Si1	124.20(10)	C17–C14–C15	115.40(14)
C1–Si1–C3	109.57(10)	C8–C7–Si2	121.74(10)	C17–C14–C16	110.26(15)
C1–Si1–C8	108.93(8)	C8–C9–C10	123.72(12)	C18–C15–C14	115.53(15)
C2–Si1–C1	109.48(11)	C9–C8–Si1	118.16(10)	C18–C15–C19	110.17(15)
C2–Si1–C3	109.60(9)	C9–C8–C7	117.62(12)	C19–C15–C14	113.60(14)

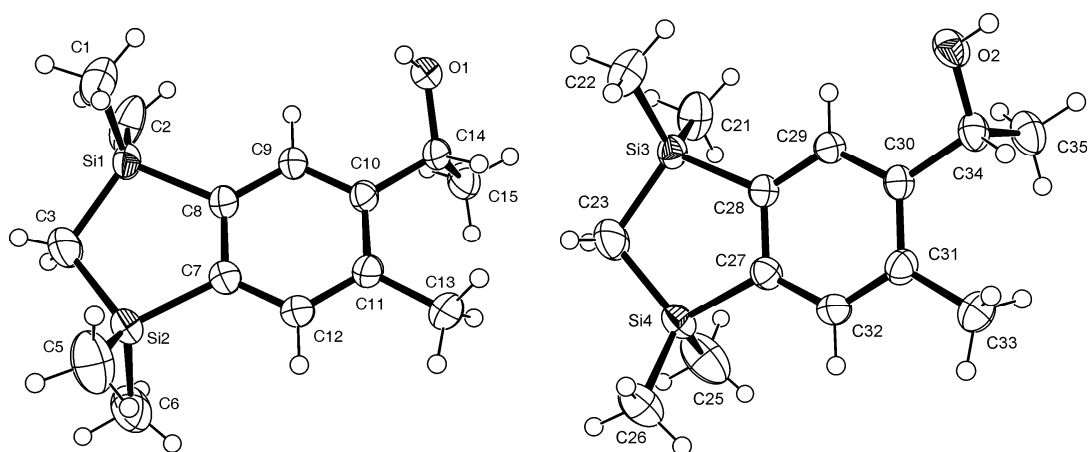
1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-1,3-disilaindan-5-yl)ethanol (**61**)


Abb. A12: Struktur von **61** im Kristall (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tab. A27: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von **61**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U_{eq}
Si1	3957(1)	6986(1)	4272(1)	37(1)
Si2	3015(1)	7485(1)	3879(1)	43(1)
Si3	4180(1)	8159(1)	-1090(1)	33(1)
Si4	3243(1)	7578(1)	-1269(1)	37(1)
O1	4737(1)	8661(1)	1793(1)	36(1)
O2	4785(1)	6489(1)	1754(1)	40(1)
C1	4151(1)	5639(2)	4024(1)	59(1)
C2	4384(1)	7659(2)	4940(2)	70(1)
C3	3418(1)	6927(3)	4665(2)	72(1)
C5	2632(1)	6452(2)	3450(2)	79(1)
C6	2703(1)	8624(2)	4229(2)	71(1)
C7	3378(1)	7969(2)	3135(1)	38(1)
C8	3822(1)	7789(1)	3348(1)	34(1)
C9	4120(1)	8181(1)	2853(1)	32(1)
C10	3993(1)	8724(1)	2156(1)	30(1)
C11	3548(1)	8869(1)	1928(1)	35(1)
C12	3252(1)	8499(2)	2428(1)	40(1)
C13	3383(1)	9396(2)	1156(1)	50(1)

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C14	4326(1)	9179(1)	1658(1)	32(1)
C15	4403(1)	10360(2)	1818(1)	45(1)
C21	4524(1)	7354(2)	-1696(1)	56(1)
C22	4481(1)	9347(2)	-676(1)	55(1)
C23	3644(1)	8525(2)	-1628(1)	58(1)
C25	3119(1)	6460(2)	-1973(2)	75(1)
C26	2726(1)	8205(2)	-1047(1)	57(1)
C27	3556(1)	7055(1)	-348(1)	32(1)
C28	4001(1)	7310(1)	-275(1)	29(1)
C29	4264(1)	6909(1)	373(1)	30(1)
C30	4100(1)	6303(1)	959(1)	29(1)
C31	3655(1)	6075(1)	898(1)	35(1)
C32	3394(1)	6445(1)	240(1)	36(1)
C33	3452(1)	5459(2)	1531(1)	54(1)
C34	4400(1)	5864(1)	1641(1)	35(1)
C35	4529(1)	4718(2)	1486(1)	49(1)

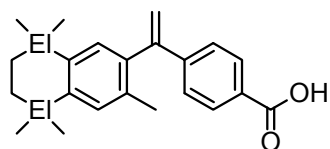
Tab. A28: Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **61**.

C1–Si1	1.862(2)	C10–C11	1.415(2)	C27–C32	1.395(2)
C2–Si1	1.867(2)	C10–C14	1.520(2)	C27–C28	1.417(2)
C3–Si1	1.871(2)	C11–C12	1.396(2)	C27–Si4	1.8821(17)
C3–Si2	1.879(2)	C11–C13	1.516(2)	C28–C29	1.403(2)
C5–Si2	1.864(3)	C14–O1	1.4359(15)	C28–Si3	1.8812(16)
C6–Si2	1.864(2)	C14–C15	1.525(2)	C29–C30	1.394(2)
C7–C12	1.398(2)	C21–Si3	1.861(2)	C30–C31	1.412(2)
C7–C8	1.413(2)	C22–Si3	1.865(2)	C30–C34	1.521(2)
C7–Si2	1.8834(17)	C23–Si4	1.873(2)	C31–C32	1.398(2)
C8–C9	1.407(2)	C23–Si3	1.882(2)	C31–C33	1.516(2)
C8–Si1	1.8822(17)	C25–Si4	1.864(2)	C34–O2	1.4339(17)
C9–C10	1.392(2)	C26–Si4	1.869(2)	C34–C35	1.526(2)
Si1–C3–Si2	106.94(11)	C9–C8–Si1	125.66(12)	C25–Si4–C26	108.69(12)
Si4–C23–Si3	105.92(10)	C9–C8–C7	118.66(15)	C25–Si4–C27	109.22(10)
O1–C14–C10	112.98(12)	C9–C10–C11	119.12(14)	C26–Si4–C23	114.53(11)
O1–C14–C15	106.94(13)	C9–C10–C14	120.49(13)	C26–Si4–C27	111.41(9)
O2–C34–C30	110.27(12)	C10–C9–C8	122.18(14)	C27–C28–Si3	115.14(11)
O2–C34–C35	108.03(13)	C10–C11–C13	122.18(15)	C27–C32–C31	122.37(14)
C1–Si1–C2	108.83(12)	C10–C14–C15	111.78(13)	C28–Si3–C23	100.56(8)
C1–Si1–C3	111.65(13)	C11–C10–C14	120.37(14)	C28–C27–Si4	114.49(12)

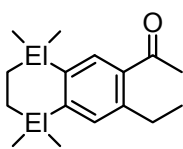
Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

C1–Si1–C8	110.43(9)	C11–C12–C7	122.56(15)	C29–C28–Si3	126.18(11)
C2–Si1–C3	114.33(14)	C12–C7–Si2	126.71(12)	C29–C28–C27	118.67(14)
C2–Si1–C8	110.67(9)	C12–C7–C8	118.78(15)	C29–C30–C31	119.24(14)
C3–Si2–C7	101.28(8)	C12–C11–C10	118.63(15)	C29–C30–C34	120.27(13)
C3–Si1–C8	100.73(9)	C12–C11–C13	119.18(15)	C30–C29–C28	122.06(14)
C5–Si2–C3	112.10(15)	C21–Si3–C22	110.43(11)	C30–C31–C33	121.99(15)
C5–Si2–C7	111.54(11)	C21–Si3–C23	113.36(12)	C30–C34–C35	111.36(14)
C6–Si2–C3	113.13(14)	C21–Si3–C28	109.29(8)	C31–C30–C34	120.46(14)
C6–Si2–C5	109.06(14)	C22–Si3–C23	112.20(11)	C32–C27–Si4	126.61(11)
C6–Si2–C7	109.55(10)	C22–Si3–C28	110.57(8)	C32–C27–C28	118.89(14)
C7–C8–Si1	115.64(12)	C23–Si4–C27	100.86(8)	C32–C31–C30	118.70(15)
C8–C7–Si2	114.48(13)	C25–Si4–C23	111.89(14)	C32–C31–C33	119.30(15)

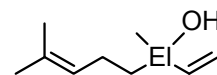
Anhang B: Formelregister



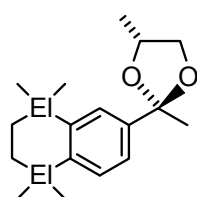
EI = C: Bexarotene (**1a**)
EI = Si: Disila-bexarotene (**1b**)



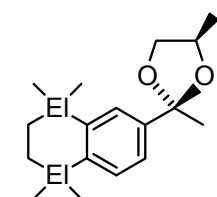
EI = C: Versalide (**2a**)
EI = Si: Disila-versalide (**2b**)



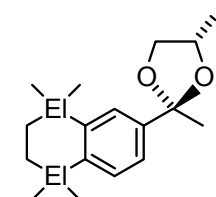
EI = C: Linalool (**5a**)
EI = Si: Sila-linalool (**5b**)



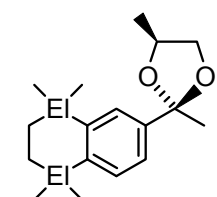
(2R,4R)-**3a**: EI = C
(2R,4R)-**4a**: EI = Si



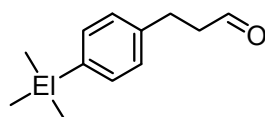
(2S,4R)-**3b**: EI = C
(2S,4R)-**4b**: EI = Si



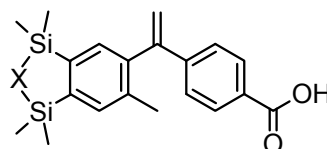
(2S,4S)-**3c**: EI = C
(2S,4S)-**4c**: EI = Si



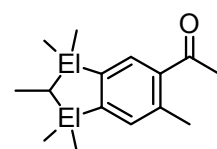
(2R,4S)-**3d**: EI = C
(2R,4S)-**4d**: EI = Si



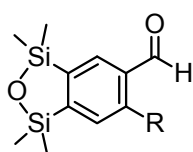
EI = C: Bourgeonal (**6a**)
EI = Si: Sila-bourgeonal (**6b**)



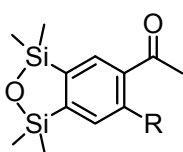
7: X = O
8: X = CH₂



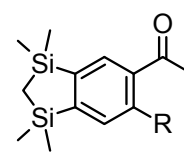
EI = C: Phantolide (**9a**)
EI = Si: Disila-phantolide (**9b**)



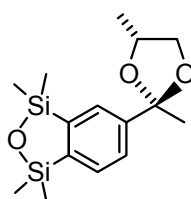
10: R = H
11: R = Me
12: R = Et



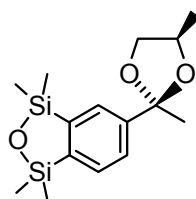
13: R = H
14: R = Me



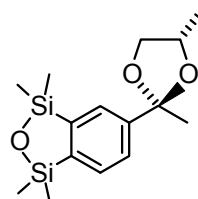
15: R = H
16: R = Me



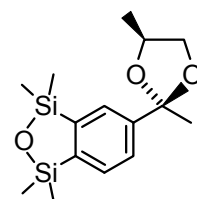
(2R,4R)-**17a**



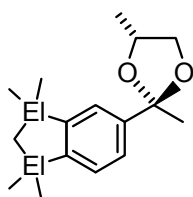
(2S,4R)-**17b**



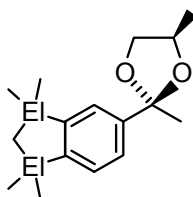
(2S,4S)-**17c**



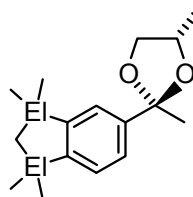
(2R,4S)-**17d**



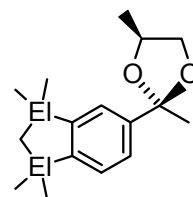
(2*R*,4*R*)-**18a**: EI = C
(2*R*,4*R*)-**19a**: EI = Si



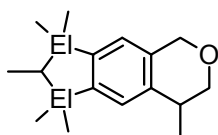
(2*S*,4*R*)-**18b**: EI = C
(2*S*,4*R*)-**19b**: EI = Si



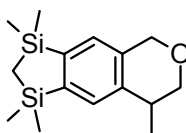
(2*S*,4*S*)-**18c**: EI = C
(2*S*,4*S*)-**19c**: EI = Si



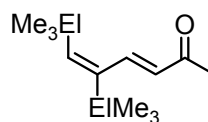
(2*R*,4*S*)-**18d**: EI = C
(2*R*,4*S*)-**19d**: EI = Si



EI = C: Galaxolide (**20**)
EI = Si: Disila-galaxolide (**21**)

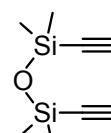


22

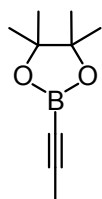


23a: EI = C

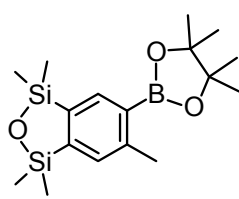
23b: EI = Si



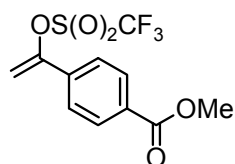
24



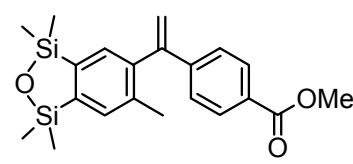
25



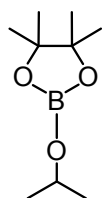
26



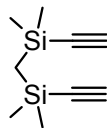
27



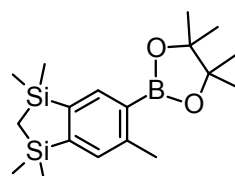
28



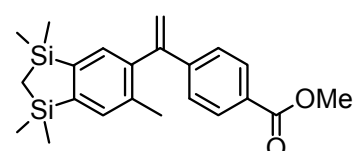
29



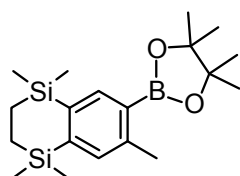
30



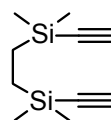
31



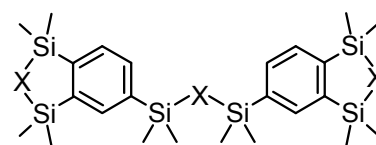
32



33



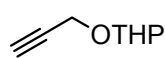
34



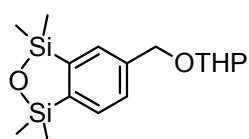
35: X = O

36: X = CH₂

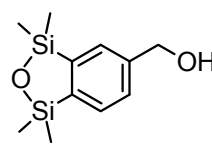
37: X = CH₂CH₂



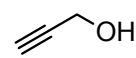
38



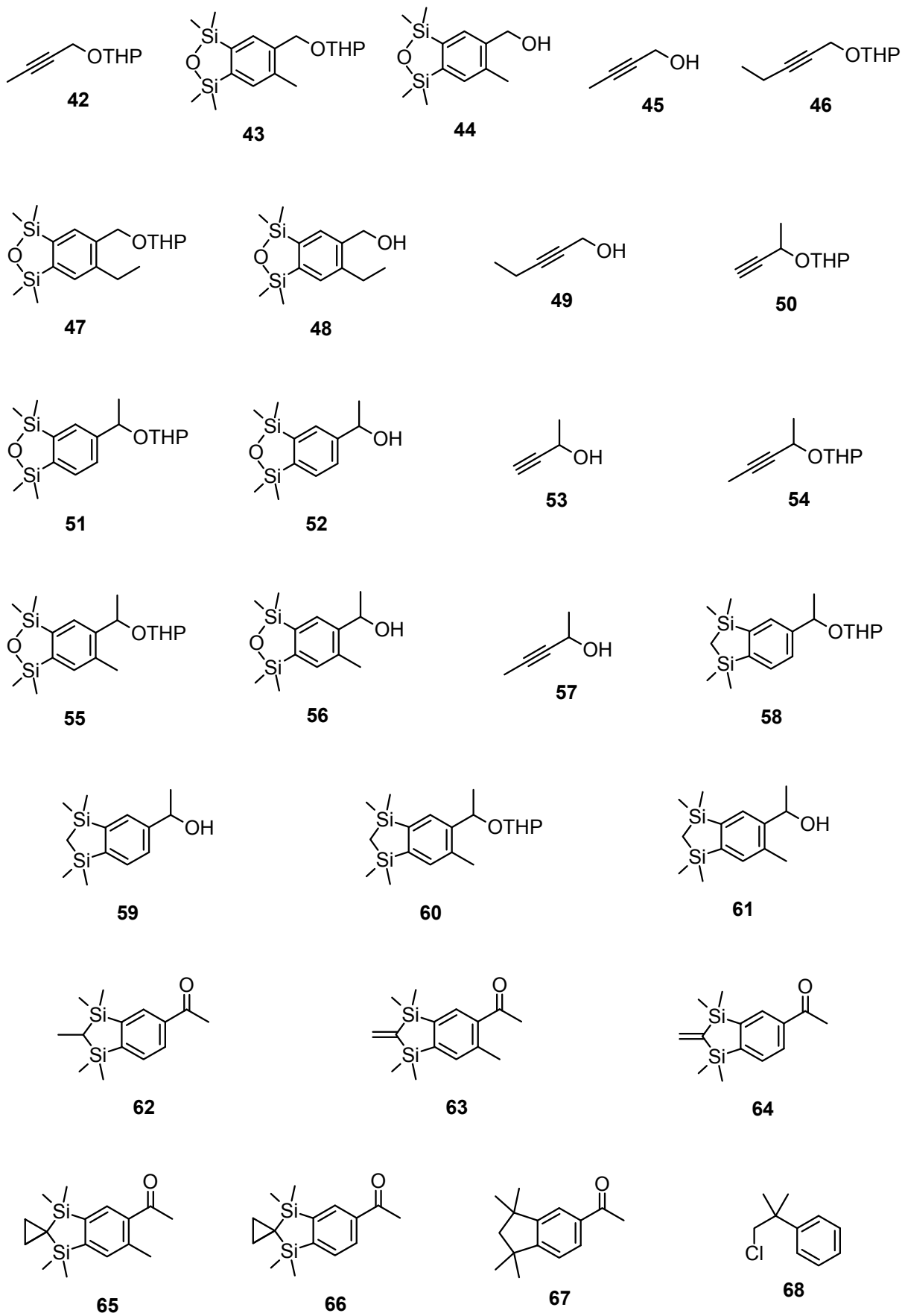
39

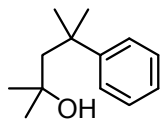


40

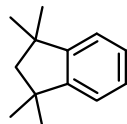


41

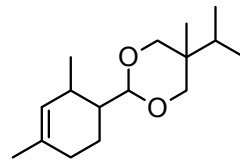




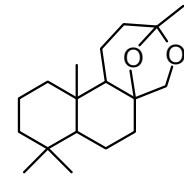
69



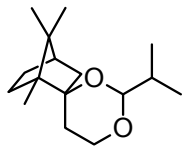
70



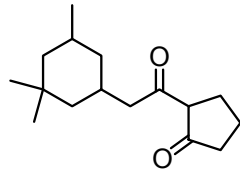
71



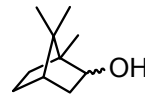
72



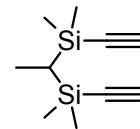
73



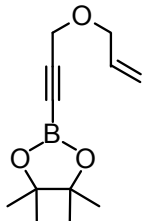
74



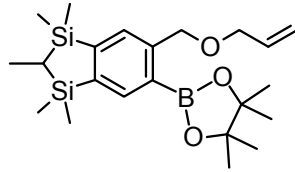
75



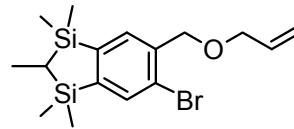
76



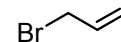
77



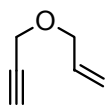
78



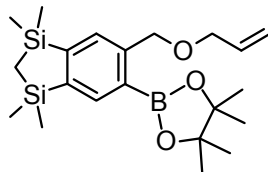
79



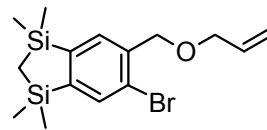
80



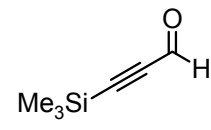
81



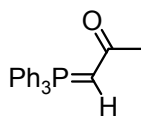
82



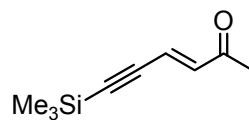
83



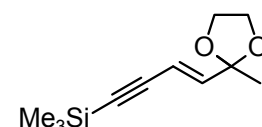
84



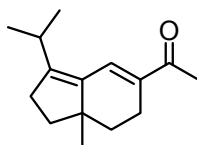
85



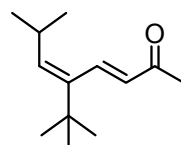
86



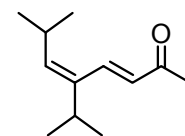
87



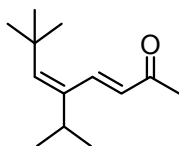
88



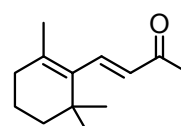
89



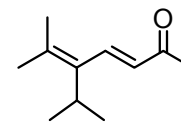
90



91



92



93

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke für die interessante Themenstellung und für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis in einer freundlichen und entspannten Arbeitsatmosphäre durchführen zu können. Außerdem danke ich Herrn Tacke ganz herzlich für die Möglichkeit an zahlreichen internationalen Fachtagungen in der ganzen Welt teilnehmen und damit sowohl meine fachlichen Kenntnisse wie auch meinen persönlichen Erfahrungsschatz erweitern zu können.

Herrn Dr. Philip Kraft (Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz) danke ich für die Durchführung der olfaktorischen Charakterisierungen einer Vielzahl von Riechstoffen und für die enge Zusammenarbeit bei der Veröffentlichung dieser Ergebnisse.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau Kathrin Götz (Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg) für die Durchführung der quantenchemischen Berechnungen und die gute Zusammenarbeit bei der Veröffentlichung dieser Ergebnisse.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn W. Peter Lippert für die gute Zusammenarbeit im Labor bei der Synthese siliciumhaltiger Derivate des Retinoid-Agonisten Bexarotene bedanken.

Bei Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Louise Schäfer möchte ich mich für die Aufnahme von zahlreichen NMR-Spektren sowie für das zeitintensive Ausdrucken einer Fülle von Korrelationsspektren bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei zusätzlich Herrn Dr. Rüdiger Bertermann, der immer ein offenes Ohr für Fragestellungen bezüglich der Auswertung komplizierter Spinsysteme hatte.

Herrn Dr. Stephan Wagner und Frau Sabine Lorenzen möchte ich für die Aufnahme und Auswertung zahlreicher GC/MS-Spektren danken.

Ferner bedanke ich mich bei Frau Sabine Timmroth und Frau Liselotte Michels für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Berthold Fertig danke ich für die immer zeitnahe Reparatur vieler kleiner und großer Glasgeräte.

Herrn Dr. Christian Burschka danke ich für die Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und seine ausführlichen Erläuterungen zu Fehlordnungen aller Art. Außerdem möchte ich mich herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit bedanken, während der wir uns ein Semester lang gemeinsam den Lehramts-Studierenden sowohl in der Lehre als auch in der Laborarbeit gewidmet haben. Gemeinsam

haben wir das besagte Semester trotz der relativ kurzen Einarbeitungszeit zur Zufriedenheit aller gut gemeistert.

Herrn Alfred Schertzer sowie den Herren Manfred Reinhart, Wolfgang Obert und Alois Ruf von der Zentralwerkstatt Chemie danke ich für technischen Beistand und für die Wartung der Geräte und Einrichtungen. Mein besonderer Dank gilt außerdem Herrn Alfred Schertzer, der sich immer bestens um das Verschicken von zahlreichen Päckchen mit Riechstoff-Proben in die Schweiz gekümmert hat.

Für die Unterstützung bei organisatorischen Problemen bedanke ich mich bei Frau Irmgard Pross, Frau Loretta Tietze und Frau Cornelia Walter.

Mein ganz besonderer Dank gilt den Herren Dipl.-Ing. (FH) Frank Möller und Christoph Mahler, ohne deren tatkräftige Unterstützung bei zahlreichen synthetischen Aufgabenstellungen diese Arbeit in diesem zeitlichen Rahmen nicht möglich gewesen wäre.

Am Gelingen dieser Arbeit waren auch meine F-Praktikanten Steffen Dörrich, Nadine Laskowski und Marcel Geyer beteiligt, denen ich herzlich für ihre Mitarbeit danken möchte.

Viele Mittags- und Kaffeepausen wären ohne meine Kollegen Astrid Jahnke, Smaranda Cota, Bastian Theis und Dennis Troegel sehr langweilig geworden; danke, dass Ihr dies unter allen Umständen vermieden habt! Ein zusätzlicher Dank gilt ihnen außerdem für ihre aufmunternden Worte zwischendurch, durch die der oftmals „stressige“ Arbeitsalltag erheblich erleichtert wurde. Außerdem haben meine Kollegen Astrid Jahnke und Markus Fischer durch einen nie versiegenden Nachschub an Eis und Schokolade einen signifikanten Anteil an der stets guten Stimmung im Arbeitskreis geleistet; vielen lieben Dank dafür!

Danken möchte ich auch allen aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen für eine immer gute Arbeitsatmosphäre und für viele interessante Diskussionen.

Bei meinen Kollegen Bastian Theis und Dennis Troegel möchte ich mich an dieser Stelle noch einmal herzlich für die Durchsicht meiner Arbeit bedanken, ohne Eure unermüdlichen Rotstift-Korrekturen wäre so manche „Kleinigkeiten“ unentdeckt geblieben. Danke!

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während des Studiums immer unterstützt haben und ohne deren finanziellen Beistand dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meinem Partner Philipp Bauer, der mir in den langen Jahren dieses Studiums immer eine großartige Stütze war, sowohl durch sein unermüdliches Verständnis, als auch durch seine stets aufmunternden Worte und nicht zuletzt durch seine tatkräftige Unterstützung bei allerlei computertechnischen Fragestellungen.