

**SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG
NEUARTIGER SILICIUM- UND
GERMANIUMORGANISCHER RIECHSTOFFE**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Astrid Sunderkötter
aus Braunschweig

Würzburg 2010

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	(4a <i>R</i> *,8a <i>R</i> *)-1,1,8a-Trimethyldecahydronaphthalin-4a-ol	3
2.2	Neuartige siliciumhaltige Patchouli-Riechstoffe	7
2.3	Germa-bourgeonal	10
2.4	Disila-Derivate holziger acyclischer Riechstoffe	10
3	(4a<i>R</i>*,8a<i>R</i>*)-1,1,8a-TRIMETHYLDECAHYDRONAPHTHALIN-4a-OL (9)	12
3.1	Synthese von (4a <i>R</i> *,8a <i>R</i> *)-1,1,8a-Trimethyldecahydronaphthalin-4a-ol (9)	12
3.2	Olfaktorische Charakterisierung von (4a <i>R</i> *,8a <i>R</i> *)-1,1,8a-Trimethyl-decahydronaphthalin-4a-ol... 17	
4	NEUARTIGE SILICIUMHALTIGE PATCHOULI-RIECHSTOFFE.....	18
4.1	Synthese eines sila-substituierten <i>seco</i> -Derivats von Verbindung 9.....	18
4.1.1	Darstellung von <i>tert</i> -Butyl(1-hydroxy-1-methylethyl)dimethylsilan (15)	18
4.2	Synthese weiterer siliciumhaltiger Derivate vom Typ A.....	19
4.2.1	Darstellung von Di- <i>tert</i> -butyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (34).....	20
4.2.2	Darstellung von Dicyclopentyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (35).....	21
4.2.3	Darstellung von (1-Hydroxy-1-methylethyl)diisopropyl(methyl)silan (36)	21
4.2.4	Darstellung von <i>rac</i> -(1-Hydroxy-1-methylethyl)isobutyl(isopropyl)methylsilan (37)	22
4.2.5	Darstellung von Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (38)	23
4.2.6	Darstellung von Tricyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (39)	24
4.2.7	Darstellung von Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)isopropylsilan (40)	24
4.2.8	Darstellung von Cyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)diisopropylsilan (41)	25
4.2.9	Darstellung von (1-Hydroxy-1-methylethyl)triisopropylsilan (42).....	26
4.2.10	Darstellung von Dicyclopropyl(ethyl)(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (43).....	26
4.2.11	Darstellung von (1-Hydroxy-1-methylethyl)trivinylsilan (44).....	27
4.2.12	Darstellung von 1-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan (45).....	28
4.2.13	Darstellung von <i>rac</i> -(1-Hydroxyethyl)diisopropyl(methyl)silan (46)	28
4.2.14	Darstellung von <i>rac</i> -Dicyclopropyl(1-hydroxyethyl)methylsilan (47)	29
4.2.15	Darstellung von Dicyclopropyl(hydroxymethyl)methylsilan (48).....	29
4.2.16	Darstellung von <i>rac</i> -Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylpropyl)methylsilan (49)	30

4.2.17	Darstellung von Dicyclopropyl(1-ethyl-1-hydroxypropyl)methylsilan (50).....	30
4.2.18	Darstellung von Dicyclopropyl(methyl)silanol (51)	31
4.3	Synthese silacyclischer Derivate vom Typ B	32
4.3.1	Darstellung von 1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclohexan (74).....	32
4.3.2	Darstellung von 1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclopentan (75)	33
4.3.3	Versuche zur Synthese von 1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclobutan (76)	34
4.4	Olfaktorische Charakterisierung	36
5	DIE CARBA-ANALOGA DER SILICIUM-VERBINDUNGEN 38 UND 39	46
5.1	Synthesen.....	46
5.1.1	Darstellung von 1,1,1-Tricyclopropyl-2-methylpropan-2-ol (87).....	46
5.1.2	Darstellung von 3,3-Dicyclopropyl-2-methylbutan-2-ol (88).....	49
5.2	Olfaktorische Charakterisierung	53
6	GERMA-BOURGEONAL.....	54
6.1	Synthese von Germa-bourgeonal (18c).....	54
6.2	Olfaktorische Charakterisierung	57
7	DISILA-DERIVATE HOLZIGER ACYCLISCHER RIECHSTOFFE.....	59
7.1	Beiträge zu Synthese und Reinigung von Verbindung 22	59
8	ZUSAMMENFASSUNG	61
9	SUMMARY	69
10	EXPERIMENTELLER TEIL.....	76
10.1	Arbeits- und Messtechnik	76
10.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	76
10.1.2	Messtechnik	77
10.2	Synthesen	80
11	LITERATURVERZEICHNIS	132

ANHANG A: ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	137
ANHANG B: DATEN ZU DEN KRISTALLSTRUKTURANALYSEN.....	138
ANHANG C: FORMELREGISTER.....	152
DANKSAGUNG.....	159

1 Einleitung

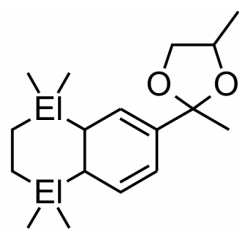
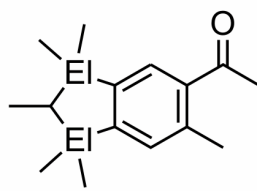
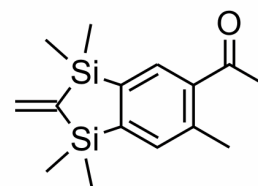
Die Riechstoffindustrie ist stets auf der Suche nach neuen Molekülen, die über neuartige, einzigartige Dufteigenschaften verfügen und so neuen Parfumkreationen einen eigenen Charakter verleihen. Bereits bekannte Riechstoffe stellen häufig die Quelle für neue Verbindungen dar, da schon geringe Umgestaltungen an einem Molekül den Geruch stark verändern können. Hier kommt die Silicium-Chemie ins Spiel, denn auch durch den formalen Austausch eines Kohlenstoff-Atoms durch ein Silicium-Atom (C/Si-Austausch; Sila-Substitution) kann man den Geruch einer Substanz variieren.

Die Synthese neuer Riechstoffe auf Silicium-Basis stellt einen Forschungsschwerpunkt unserer Arbeitsgruppe im Rahmen von Untersuchungen zur C/Si-Bioisosterie dar.^[1,2] Beide Elemente stehen zwar in der gleichen Hauptgruppe direkt untereinander, was auf ähnliche Eigenschaften schließen lässt. Doch resultieren aus ihren Unterschieden – z. B. bezogen auf Elektronegativität und Kovalenzradius – unter anderem Abweichungen im räumlichen Aufbau, in der Ladungsverteilung und auch in der Reaktivität der Silicium-Verbindungen im Vergleich zu deren Kohlenstoff-Analoga.

Mittels zweier verschiedener Strategien wurden in der Vergangenheit neue Silicium-basierte Riechstoffe entwickelt: Einerseits kann an geeigneten Positionen in bereits bekannten Riechstoffen ein Kohlenstoff-Atom formal durch ein Silicium-Atom ersetzt werden, andererseits können aber auch völlig neue siliciumhaltige Moleküle dargestellt werden, deren Kohlenstoff-Analoga aus prinzipiellen Gründen nicht oder nur schwer zugänglich sind.

Die oben erwähnten geeigneten Positionen ergeben sich aus den Unterschieden in der Chemie der beiden Elemente. Im Gegensatz zu Kohlenstoff bildet Silicium keine stabilen Silicium-Element-Doppelbindungen aus, und auch Silicium-Wasserstoff- und Silicium-Stickstoff-Bindungen sind zu instabil, um sie in Riechstoffen einbauen zu können. Ein C/Si-Austausch bietet sich also vor allem für quartäre Kohlenstoffzentren an.

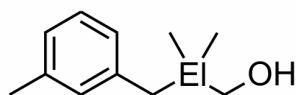
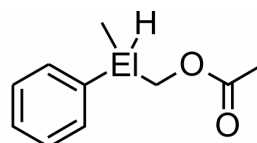
Beispiele für einen C/Si-Austausch in bereits bekannten Riechstoffen sind Disila-okoumal (**1b**)^[2g] und Disila-phantolide (**2b**)^[2h].

El = C: Okoumal (**1a**)El = Si: Disila-okoumal (**1b**)El = C: Phantolide (**2a**)El = Si: Disila-phantolide (**2b**)**3**

Okoumal (**1a**) stammt aus der Gruppe der Ambra-Riechstoffe; Phantolide (**2a**) ist ein Moschus-Riechstoff. In beiden Fällen zeigen die jeweiligen C/Si-Paare ein ähnliches Geruchsprofil. Das moschusartige Phantolide-Derivat 1-(1,1,3,3,6-Pentamethyl-2-methylen-1,3-disilaindan-5-yl)ethanon (**3**) hat einen viel niedrigeren Schwellenwert als die Muttersubstanz Phantolide und ist ein Beispiel für einen Silicium-basierten Riechstoff, dessen Kohlenstoff-Analogon bisher trotz verschiedener Syntheseansätze nicht dargestellt werden konnte.^[2h]

Die bisher untersuchten Si-Analoga können sich zwar in vielen Fällen bezogen auf Geruchsqualität und Schwellenwert mit ihren Kohlenstoff-Vorbildern messen. Allerdings erfolgte bisher noch keine wirtschaftliche Nutzung des Konzeptes der Sila-Substitution.

Analog zum C/Si-Austausch kann auch ein Austausch mit dem höheren Homologen Germanium vorgenommen werden.^[3] Beispiele für C/Si/Ge-Analoga sind die vom Maiglöckchen-Riechstoff Majantol (**4a**) abgeleiteten Derivate **4b** und **4c**^[3e] und die Si- und Ge-Analoga von Hydratropylacetat (**5a**), ebenfalls ein blumiger Riechstoff.^[3c] Im Fall des Si-Analogons **5b** ist zwar eine hydrolyselabile Si-H-Bindung vorhanden, jedoch erwies sich **5b** als stabil genug für eine olfaktorische Charakterisierung. Das Gleiche gilt für das Ge-Analogon **5c**.

El = C: Majantol (**4a**)El = Si: Sila-majantol (**4b**)El = Ge: Germa-majantol (**4c**)El = C: Hydratropylacetat (**5a**)El = Si: Sila-hydratropylacetat (**5b**)El = Ge: Germa-hydratropylacetat (**5c**)

Die oben angeführten Beispiele und das rege Interesse der Riechstoffindustrie an dem Konzept der C/Si/Ge-Bioisosterie zeigen die große Aktualität und das Potenzial dieses Themas für die Entwicklung neuartiger Riechstoffe und für die Untersuchung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Riechstoffen.

2 Zielsetzung

Diese Arbeit sollte die bisher von unserer Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der Silicium-basierten Riechstoffe durchgeführten Untersuchungen fortsetzen und weiter vertiefen. Die Untersuchung einer *cis*-Decalol-Überlagerungsstruktur sollte zur Erforschung der Riechstoff-Rezeptor-Wechselwirkung im Falle von Patchouli beitragen. Überdies sollten davon abgeleitete neuartige sila-substituierte *seco*-Derivate, deren Kohlenstoff-Analoga nicht bekannt sind, zeigen, inwiefern sie das Geruchsprofil modifizieren. Disila-Derivate eines holzigen Riechstoffs sowie ein Germa-Derivat eines Maiglöckchen-Riechstoffs sollten unser Verständnis der entsprechenden Struktur-Geruchs-Beziehungen im Vergleich mit ihren jeweiligen C-Analoga erweitern.

2.1 (4a*R**,8a*R**)-1,1,8a-Trimethyldecahydronaphthalin-4a-ol

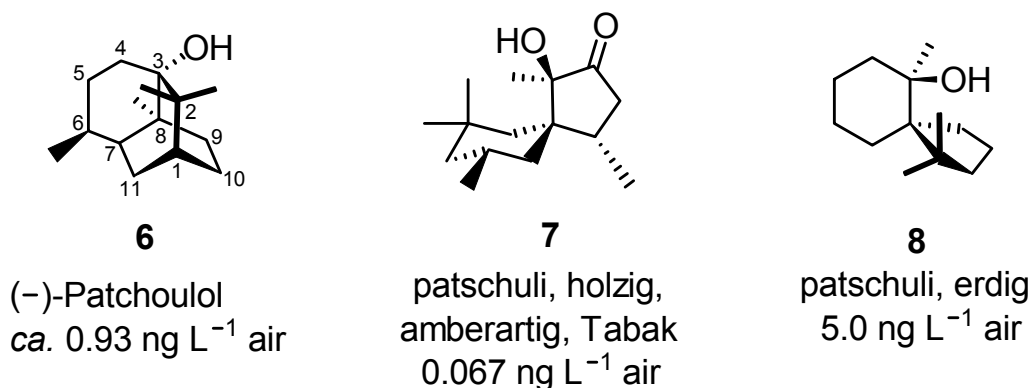
Die Verbindungen **1a**, **2a**, **4a** und **5a** sind Vertreter von kommerziellen, künstlichen Riechstoffen, die den Geruch natürlicher Vorbilder imitieren. Zu manchen natürlichen Rohmaterialien, die die Parfümindustrie einsetzt, existiert hingegen noch keine synthetische Alternative, die den Geruch der Substanz nachahmt und überdies kostengünstig hergestellt werden kann. Beispiele dafür sind Vetiveröl und Patchouliöl.^[4] Patchouliöl wird aus den getrockneten und fermentierten Blättern des Patchouli-Buschs durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Auf diese Weise gelangen gut 1200 t des Öls pro Jahr aus den Anbaugebieten in Südostasien und Indien, aber auch China, Brasilien, Madagaskar, Seychellen und Uruguay auf den Markt.^[5]

Die Parfümindustrie setzt das Öl, in dessen Geruchsprofil die drei Hauptgeruchscharaktere holzig, erdig und kampferartig besonders ausgewogen vertreten sind, in vielen Produkten von Parfums über Lippenstift bis Toilettenreiniger ein, was sich auch in dem geschätzten jährlichen Marktvolumen von 30 Millionen \$ im Jahr 2006 widerspiegelt.^[6] Der zweitwichtigste natürliche Rohstoff Rosenöl folgt erst im großen Abstand mit 15 Millionen \$.^[6] Die Parfümindustrie ist den zuletzt stark schwankenden Preisen des Patchouliöls ausgesetzt und hätte deshalb gerne eine synthetische Alternative zur Hand.

Für den Geruch des Patchouliöls ist hauptsächlich der darin zu 23.6–45.9 Gew.-%^[7] enthaltene Riechstoff (–)-Patchoulol (**6**) verantwortlich. Er kann in reiner Form aus dem Öl gewonnen

werden und wird unter dem Namen *Healingwood* (IFF) vertrieben. Er ist zwar bereits auf verschiedenen synthetischen Wegen hergestellt worden,^[5,8] die Synthesen sind allerdings alle zu teuer und aufwändig, um sie kommerziell zu nutzen.^[9] Gleiches gilt für bisher gefundene synthetische Patchouli-Riechstoffe, wie den vor kurzem gefundenen, sehr intensiven Patchouli-Riechstoff **7**, der über einen erheblich niedrigeren Schwellenwert als **6** verfügt.^[10] Alle bisher gefundenen Patchouli-Riechstoffe eint eine Hydroxyl-Gruppe und ein sterisch überfrachteter hydrophober Rest.^[11]

Genauere Kenntnisse der Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Riechstoff und Rezeptor(en) können zu einem gezielten Design neuer potenzieller Patchouli-Riechstoffe führen. Auf diesem Gebiet gab es bezogen auf Patchouli vor kurzem eine Überraschung, als sich zeigte, dass Verbindung **8** einen intensiven Patchouli-Duft verströmt, obwohl sich dessen Hydroxy-Funktion nicht mit der von (-)-Patchoulol (**6**) deckt, wenn man die geminale Dimethyl-Gruppe von Verbindung **8** und **6** übereinander legt.^[12]



Die Überlagerungsstruktur der beiden Moleküle sollte also neue Einblicke in die Struktur-Geruchs-Beziehungen von Patchouli bringen. Eine entsprechende biflexible Superpositionsanalyse mit dem Programm MOE 2007.09^[13] ist in Abbildung 1 gezeigt.

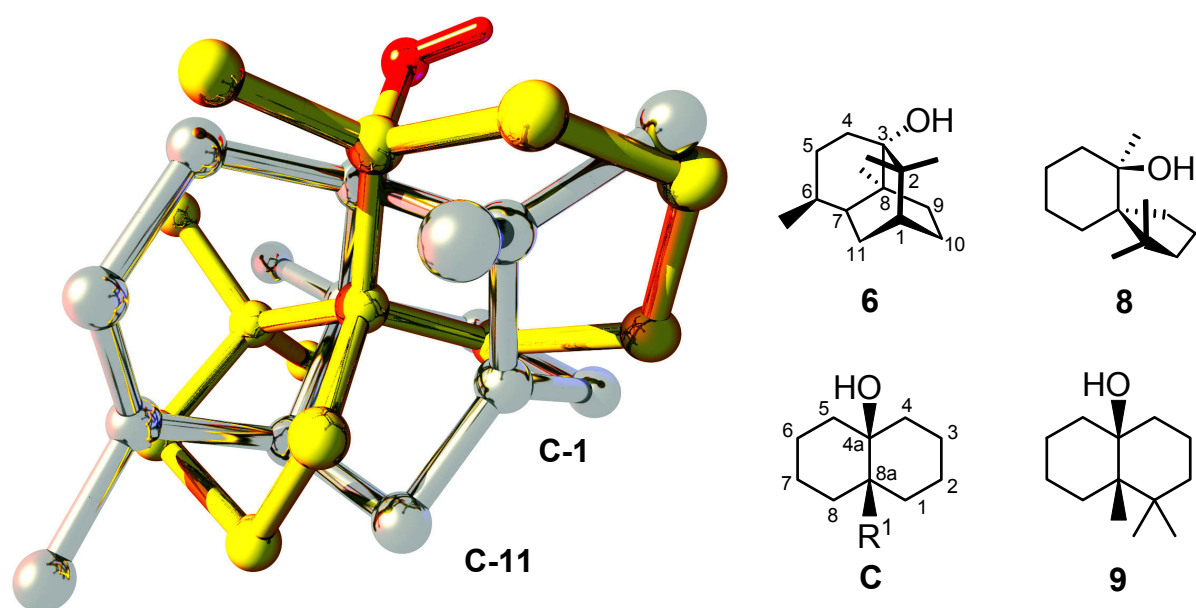
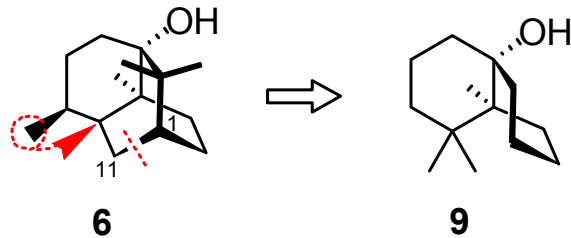


Abb. 1. Biflexible Überlagerungsstruktur von (-)-Patchoulol (**6**, abgebildet in silber) und dem Patchouli-Riechstoff (5*S*,6*R*)-1,1,6-Trimethylspiro[4.5]decan-6-ol (**8**, abgebildet in gold) mit dem Programm MOE 2007.09.^{[13]*}

Die Analyse zeigt, dass nur eine der beiden geminalen Methyl-Gruppen von **6** vom Cyclohexanring von **8** abgedeckt wird, wohingegen die geminale Dimethyl-Gruppe von **8** auf dem Brückenkopf-Methylsubstituenten von **6** liegt. Das betont die Bedeutung dieser C-8-Methyl-Gruppe von **6** als hydrophobe Einheit im Molekül. Verbindung **8** überschneidet sich mit der natürlichen Leitstruktur **6**, als ob es ein *cis*-Decalolsystem vom Typ **C** mit einer Hydroxy-Funktion und einer Methyl-Gruppe jeweils an den Brückenkopfpositionen vervollständigen würde. Durchtrennt man nun noch die C-1–C-11-Bindung im (-)-Patchoulol-Teil der Superposition, erhält man eine Methyl-Gruppe in C-1-Position des hypothetischen 4a-Decalols vom Typ **C**. Der Cyclopentanring von **8** scheint durch seine Lage in der Superpositionsanalyse auf eine Erweiterung des sterischen Anspruchs dieser Methyl-Gruppe auf eine geminale Dimethyl-Gruppe hinzudeuten. Dieser Ausbau des Moleküls würde dann auch das durch die erste Methyl-Gruppe in C-1-Position entstandene Stereozentrum eliminieren. Auf diese Weise erhält man als Überlagerungsstruktur von **6** und **8** Verbindung **9**.

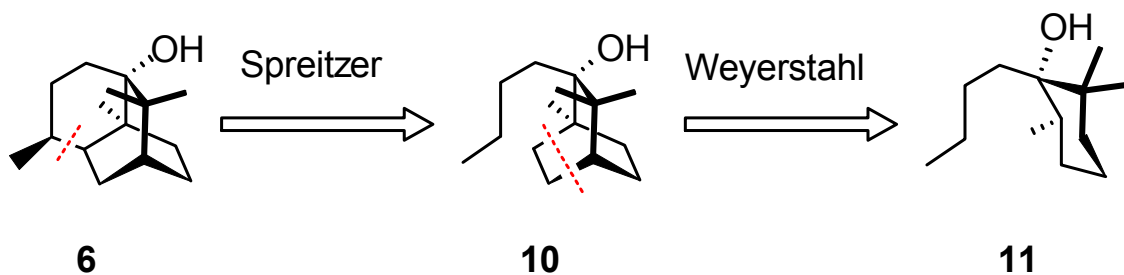
* Die Superpositionsanalyse wurde von Dr. P. Kraft, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz, durchgeführt. Reprinted with permission from: A. Jahnke, C. Burschka, R. Tacke, P. Kraft, *Synthesis* **2009**, 62–68; *ibid. Synthesis* **2009**, 512. Copyright 2008 Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.

Tatsächlich kann die *cis*-Decalolstruktur **9** auch direkt von (–)-Patchoulol abgeleitet werden, indem man gemäß Schema 1 eine Methyl-Gruppe von C-6 auf C-7 überträgt, die geminale Dimethyl-Gruppe entfernt und die C-1–C-11-Bindung zerschneidet.



Schema 1

Schon in der Vergangenheit wurden verschiedene Versuche unternommen, die Struktur von (–)-Patchoulol durch *seco*-Derivate zu vereinfachen und trotzdem die typischen Geruchseigenschaften beizubehalten. Zwei dieser Beispiele zeigt Schema 2. Spreitzer zerschneidet die C-6–C-7-Bindung und beobachtete, dass die so entstandene Verbindung **10** lediglich erdig roch.^[14] Das Cyclohexanol **11**, das aus dem Zerschneiden von C-1–C-11 und C-7–C-8 hervorgeht, erhält nur die kampferartige und erdige Geruchsseite von (–)-Patchoulol.^[15]

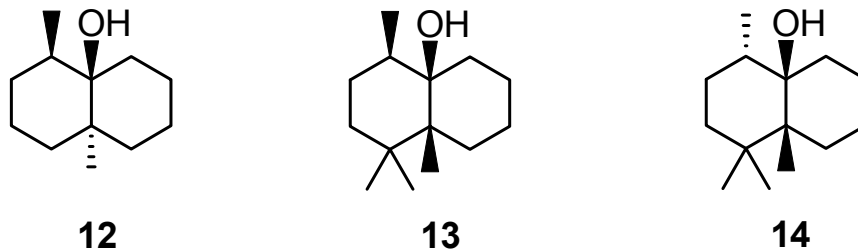


Schema 2

Eine so stark vereinfachte Struktur wie **9** kann demnach nur die charakteristischen Geruchseigenschaften von **6** erhalten, wenn das Bindungsmotiv des Geruchsrezeptors (der Geruchsrezeptoren) mit der Superpositionsanalyse übereinstimmt. Das Zielmolekül ist also quasi ein Test für das Modell.

Brückenkopf-Decalole sind überdies von sich aus interessante Strukturen, da zu dieser Substanzklasse das erdig riechende, *trans*-konfigurierte (–)-Geosmin (**12**) zählt, das mit einem

Schwellenwert von 0.002 ng /l als einer der intensivsten Geruchsstoffe überhaupt gilt.^[16] Die *cis*-konfigurierten Decaline **13** und **14**, die Ohloff im Zusammenhang mit der triaxialen Regel von Ambra-Riechstoffen untersuchte, riechen kampferartig.^[17] Ihre Synthese wurde allerdings nie veröffentlicht.

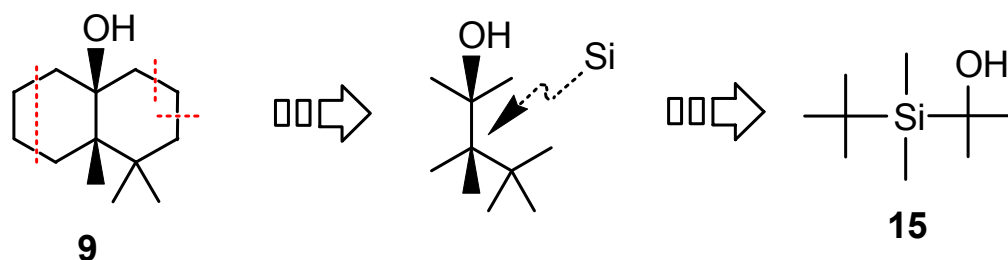


Um die Superposition zu testen und neue Einblicke in die Struktur-Geruchs-Beziehungen von Patchouli-Riechstoffen zu bekommen, stellte die Synthese von **9** also ein interessantes Ziel dar und sollte in dieser Arbeit angestrebt werden.

2.2 Neuartige siliciumhaltige Patchouli-Riechstoffe

Um die Analyse der Struktur-Geruchs-Beziehungen von Patchouli-Riechstoffen weiter auszuweiten, sollte die Flexibilität der ersten bicyclischen Zielstruktur **9** durch das Zerschneiden von Bindungen unter Erhalt der quartären Kohlenstoff-Zentren, die wahrscheinlich eine hydrophobe Bindungstasche am Rezeptor ansprechen, erhöht werden. Das große Potenzial von *seco*-Derivaten zeigte sich zuletzt auf dem Gebiet der Ionone.^[18] Hier führte die systematische Untersuchung von *seco*-Derivaten zu den kommerziell erfolgreichen Verbindungen Pomarose^[19] und Cassyrane^[20]. Diese Methode bringt allerdings häufig eine Erhöhung des Dampfdrucks mit sich, was den Duftindruck unerwünscht flüchtig machen kann.

Am Beispiel von holzig-ambraartigen Riechstoffen zeigte sich allerdings vor kurzem,^[2f] dass eine Sila-Substitution den Dampfdruck eines Moleküls deutlich erniedrigen kann. In der gleichen Arbeit verschob die Sila-Substitution den Geruch von holzig zu kampferartig-erdig.^[2f] Also schien es eine vielversprechende Strategie, von der Überschneidungsstruktur **9** ausgehend in siliciumhaltigen *seco*-Derivaten die drei Geruchs-Charakteristika von Patchouli (holzig, erdig, kampferartig) zu balancieren. Diese Kombination von struktureller Verkleinerung und Sila-Substitution führte, wie in Schema 3 gezeigt, zu der zweiten Zielstruktur dieser Arbeit (**15**).



Schema 3

Neben der Erhöhung des Dampfdrucks, die in diesem Fall zu unserem Vorteil gereichen sollte, besteht ein weiterer Vorteil der Sila-Substitution darin, dass quartäre Silicium-Zentren durch einfache Substitutionsreaktionen leichter aufgebaut werden können als analoge Kohlenstoffzentren. Für die Sila-Substitution wurde dementsprechend die zentrale quartäre Position gewählt, da hier das Substitutionsmuster am besten variiert werden kann. Außerdem füllt das Silicium-Atom in dieser Position das tricyclische Gerüst von **6** vorteilhaft von innen heraus aus, wie in der Superpositionsanalyse in Abbildung 2 zu sehen ist. An dieser Analyse lässt sich auch gut erkennen, dass das Dreieck, das C-2, C-4 und C-7 in (-)-Patchouliol aufspannen, durch die im Vergleich zu C–C-Bindungen um 20% verlängerten Si–C-Bindungen besonders gut durch einen tetraedrischen SiC₄-Baustein ausgefüllt wird.

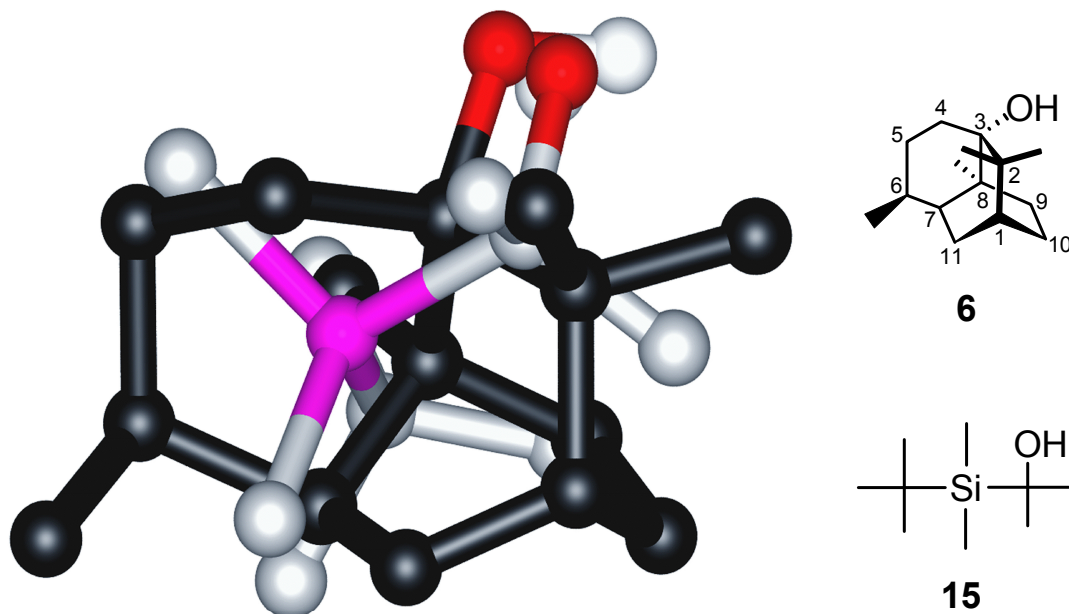
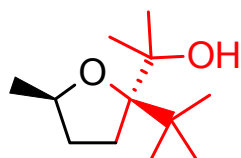


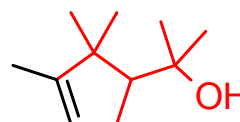
Abb. 2. Superpositionsanalyse von (-)-Patchouliol (**6**, abgebildet in schwarz) und der Zielstruktur **15** (abgebildet in grau) mit dem Programm 'accelrys Discovery Studio 2.5'.^{[21]*}

* Die Superpositionsanalyse wurde von Dr. P. Kraft, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz, durchgeführt.

Das sila-substituierte *seco*-Derivat **15** stellt eine starke Vereinfachung des kompakten tricyclischen Vorbildes dar. Aber das Strukturmotiv kann – abgesehen von einer Methyl-Gruppe der *tert*-Butyl-Gruppe – auch in (–)-Patchoulol selbst sowie in Verbindung **7** gefunden werden und kommt mit seiner 1-Hydroxy-1-methylethyl-Gruppe den beiden Patchouli-Riechstoffen **16**^[20] und **17**^[22] strukturell sehr nahe (die strukturelle Übereinstimmung ist rot gekennzeichnet).

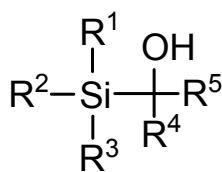


16
erdig, kampferartig,
holzig, patchuli
70 ng L⁻¹ air

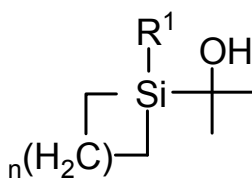


17
borneol, erdig,
patchuli

Ziel dieser Arbeit war es also, Verbindung **15** und Derivate des Typs **A**, die sich von der Leitstruktur **15** in R²–R⁵ unterscheiden, zur Erforschung der Struktur-Geruchs-Beziehungen von Patchouli-Riechstoffen und zur Entwicklung neuartiger Patchouli-Riechstoffe auf Silicium-Basis herzustellen. Neben Verbindungen des Typs **A** schienen insbesondere unter Berücksichtigung der bekannten Patchouli-Riechstoffe **16** und **17** auch Systeme mit silacyclischen Derivaten vom Typ **B** interessant. Sollten dabei vielversprechende Patchouli-Riechstoffe entstehen, war auch die Synthese der entsprechenden Kohlenstoff-Analoga vorgesehen. Die olfaktorischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen sollten vergleichend untersucht werden (Struktur-Geruchs-Analysen).



A

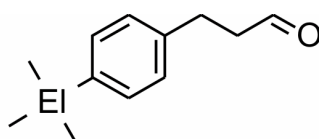


B

R¹–R³ = Alkyl, Cycloalkyl
R⁴, R⁵ = Alkyl
n = 1–3

2.3 Germa-bourgeonal

In früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe wurde mit Verbindung **18b** ein siliciumhaltiges Derivat des Maiglöckchen-Riechstoffs Bourgeonal (**18a**) synthetisiert und hinsichtlich seiner olfaktorischen Eigenschaften untersucht.^[2d] Ziel dieser Arbeit war nun die Synthese des germaniumhaltigen Analogons **18c**, um den Einfluss schwerer Elemente der vierten Hauptgruppe auf die olfaktorischen Eigenschaften des Riechstoffs zu untersuchen.

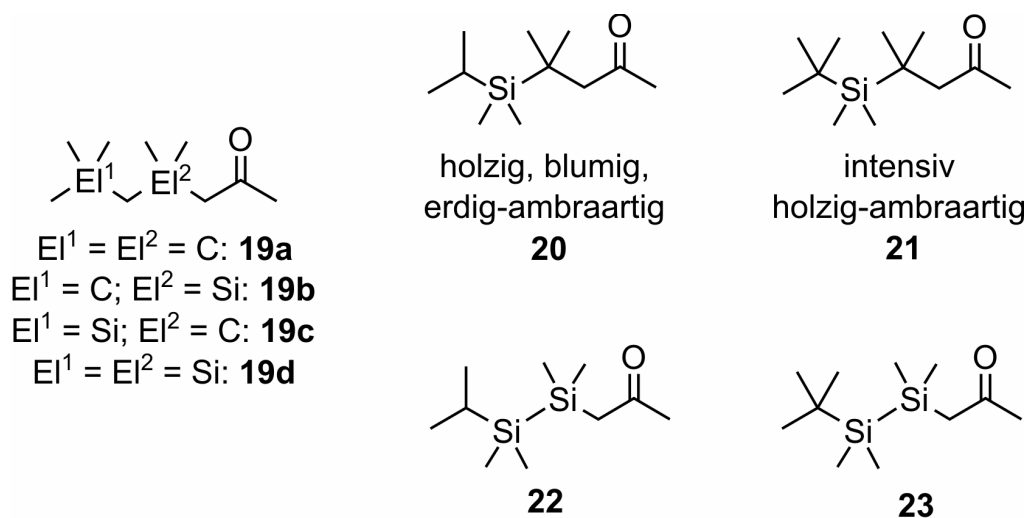


El = C: Bourgeonal (**18a**)
El = Si: Sila-bourgeonal (**18b**)
El = Ge: Germa-bourgeonal (**18c**)

2.4 Disila-Derivate holziger acyclischer Riechstoffe

Frühere Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe an acyclischen Sila-Riechstoffen mit holzigem Charakter zeigten, dass eine Disila-Substitution in diesem Fall entscheidenden Einfluss auf den Geruch nimmt.^[2f] Dem holzig-ambraartigen, an Kohinool erinnernden Geruch von **19a–19c** steht ein eher kampferartiger Geruch des Disila-Derivates **19d** gegenüber. Die Reihe der acyclischen Silane mit holziger Note wurde noch um Verbindung **20** erweitert,^[23] die einen sehr interessanten holzigen Duft mit angenehmen blumigen, grün-fruchtigen Nuancen und erdig-ambraartigen Akzenten besitzt.^[23] Auch Verbindung **21** besitzt ein intensives holzig-ambraartiges Geruchsprofil mit einem milden, samtartigen Charakter und einen im Vergleich zu **19a–19d** wesentlich niedrigeren Geruchs-Schwellenwert.^[24]

In dieser Arbeit sollten die von den Silanen **20** und **21** abzuleitenden Disila-Analoga **22** und **23** dargestellt und olfaktorisch vergleichend untersucht werden. Beide Substanzen verfügen über eine Si–Si-Einfachbindung.

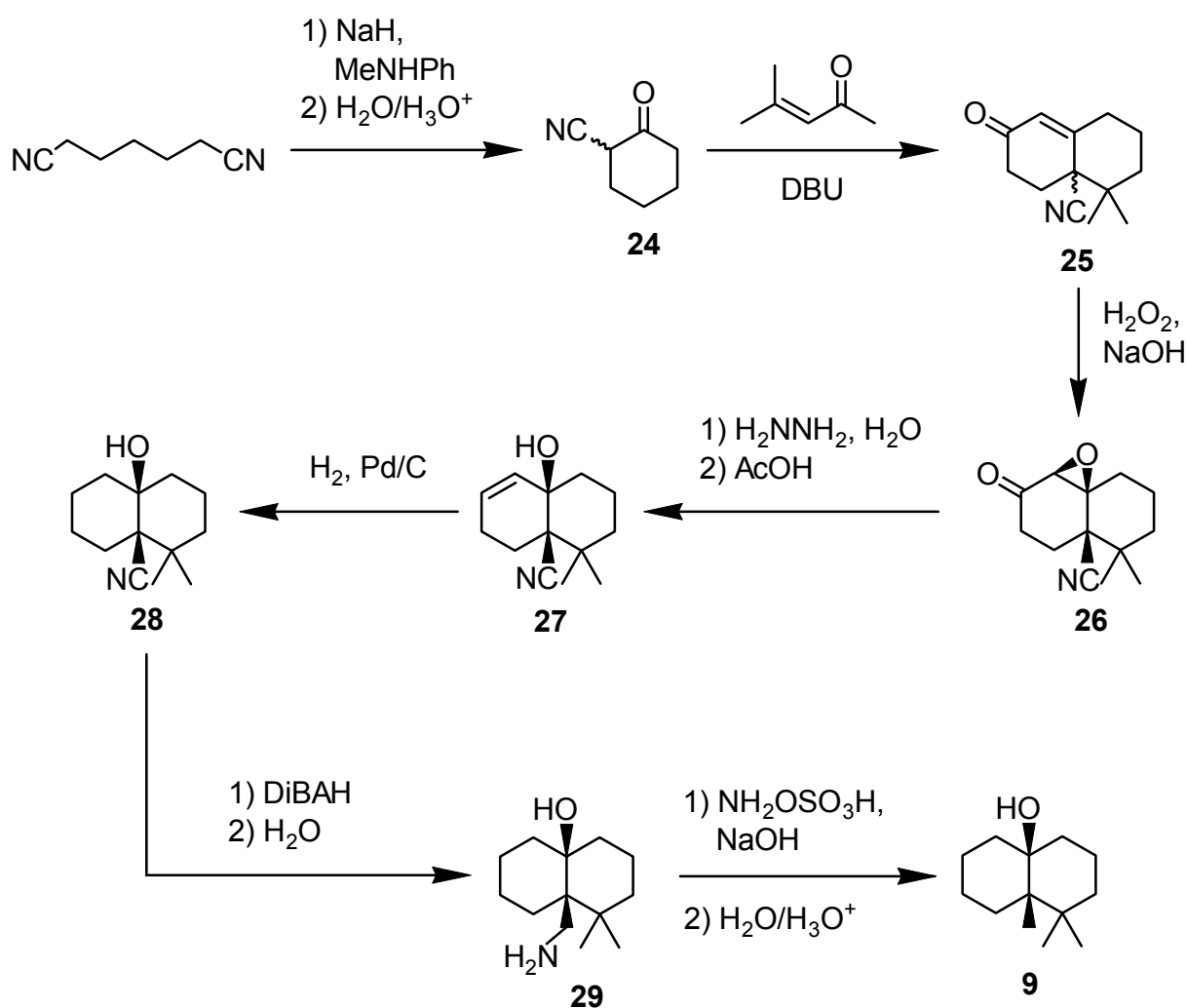


Disilane sind für die Riechstoffforschung grundsätzlich von großem Interesse, da aus der besonderen Reaktivität der Si–Si-Bindung eine veränderte Bioabbaubarkeit durch die im Verhältnis zu einer Si–C-Bindung leichter spaltbare Si–Si-Bindung zu erwarten ist. Es sollte anhand dieses Beispiels ergründet werden, welchen Einfluss eine Si–Si-Bindung im Falle dieser acyclischen Riechstoffe auf die Stabilität und den Geruch der Verbindungen hat.

3 (4a*R**,8a*R**)-1,1,8a-Trimethyldecahydronaphthalin-4a-ol (9)

3.1 Synthese von (4a*R**,8a*R**)-1,1,8a-Trimethyldecahydronaphthalin-4a-ol (9)

(4a*R**,8a*R**)-1,1,8a-Trimethyldecahydronaphthalin-4a-ol (9) wurde ausgehend von Pimelonitril in einer siebenstufigen Synthese gemäß Schema 4 dargestellt.



Schema 4

Die Cyano-Funktion wurde als Vorstufe für die Brückenkopf-Methyl-Gruppe eingesetzt, da es interessant war zu untersuchen, ob die sie anschließend als Hilfsgruppe zur stereoselektiven Einführung der Oxo-Funktion in der folgenden Weitz-Scheffer-Epoxidierung^[26] von **25** nach **26** dienen kann. Dass Nitril-Gruppen eine gewissen Anziehungskraft auf Perhydroxid-

Gruppen ausüben, ist seit der Beobachtung von Payne bekannt, dass Acrylnitril unter den Bedingungen der Weitz-Scheffer-Epoxidierung nicht das korrespondierende Epoxid sondern nach Umlagerung der intermediär auftretenden Peroxyacryliminsäure Glycidamid (Oxiran-2-carboxamid) bildet.^[27] Stereodirigierende Nachbargruppeneffekte sind im Falle der Weitz-Scheffer-Epoxidierung sonst nur von Hydroxy-^[28] und Oxo-Gruppen^[29] bekannt.

Überdies war die zu erwartende geringe Reaktivität des in β -Position dimethylierten Methylpent-3-en-2-ons ein Problem, und es erschien vorteilhaft, den carbanionischen Charakter des Michael-Partners durch die Einführung der α -Cyano-Funktion als Hilfsgruppe zu erhöhen. Liu *et al.* zeigten erst kürzlich, dass solche Systeme zur Darstellung von α,α -disubstituierten β,γ -ungesättigten Cyclohexanon-Systemen nach reduktiver Entfernung der Cyano-Funktion in einem nachfolgenden Alkylierungsschritt geeignet sind.^[25]

Durch Umsetzung von Pimelonitril mit *N*-Methylanilin und Natriumhydrid wurde 2-Cyanocyclohexanon (**24**) gemäß Schema 4 in 92%iger Ausbeute in Analogie zu Lit.^[25b] durch eine Thorpe-Ziegler-Kondensation^[30] erhalten. Die anschließende Umsetzung von **24** mit 4-Methylpent-3-en-2-on und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) ergab 5,5-Dimethyl-7-oxo-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalin-4a-carbonitril (**25**) in einer Robinson-Annelierung in Anlehnung an Lit. [25] in 16%iger Ausbeute. Die schlechte Ausbeute ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch des Michael-Akzeptor-Systems zurückzuführen. Versuche, eine analoge Reaktion mit 2-Oxocyclohexancarbonsäurethylester als Michael-Partner durchzuführen, schlugen unter diesen Reaktionsbedingungen fehl, was noch einmal die Bedeutung der Cyano-Funktion für diese Reaktion unterstreicht.

Anschließend wurde **25** mit Wasserstoffperoxid und Natriumhydroxid in 23%iger Ausbeute in einer Weitz-Scheffer-Epoxidierung^[26] zu dem korrespondierenden Epoxid **26** oxidiert. Aus Kristallstrukturdaten (Abb. 4 und 5) und der Analyse der NMR-Daten ging hervor, dass lediglich die beiden Enantiomere (1*R*,4a*S*,8a*R*)- und (1*S*,4a*R*,8a*S*)-4,4-dimethyl-2-oxooctahydro-4a*H*-naphtho[1,8a-*b*]oxirene-4a-carbonitril entstanden, deren Oxo- und Nitril-Gruppe *cis* zueinander stehen. Vor dem Hintergrund, dass Weitz-Scheffer-Oxidationen an Decalin-Systemen mit anderen Substituenten zu weit geringerer Selektivität führten (46:54^[31a] bzw. 22:78^[31b] (*trans:cis*) im Falle einer Methyl-Gruppe anstatt des Nitrils), liegt die Vermutung nahe, dass die Nitril-Gruppe tatsächlich den erwarteten Nachbargruppeneffekt ausübt und das angreifende Hydroperoxid-Anion in *syn*-Position dirigiert. Ein Vorschlag für den entsprechenden Übergangszustand zeigt Abb. 3.

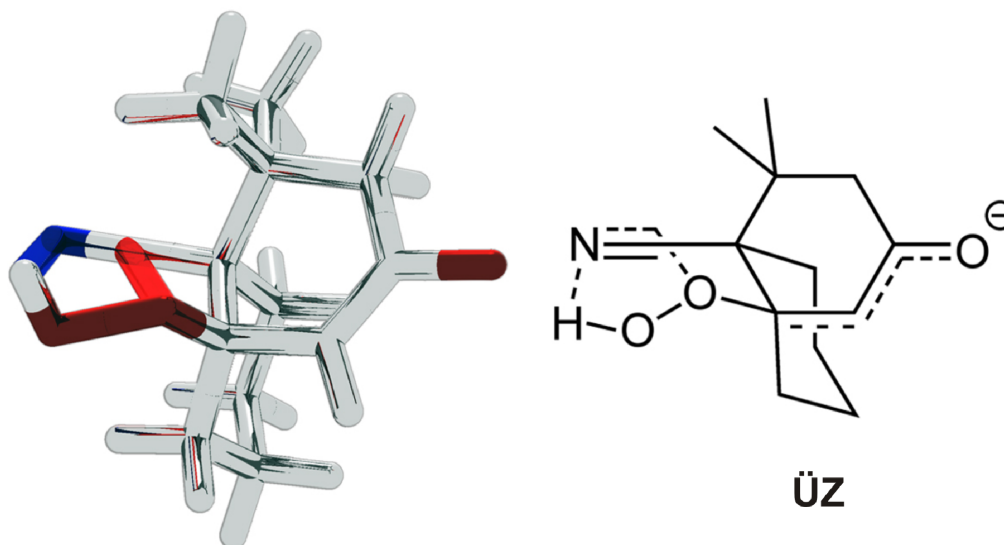
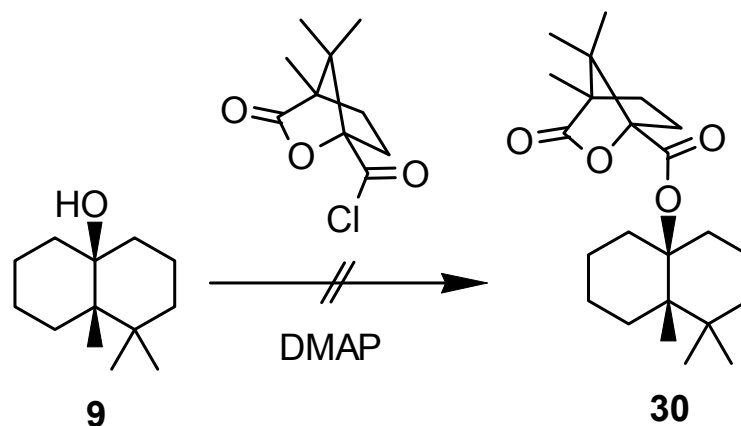


Abb. 3. Möglicher Übergangszustand **ÜZ** für die beobachtete *syn*-Selektivität des Hydroperoxid-Anions in der Reaktion **25** → **26**.*

Das Epoxid **26** reagierte anschließend in einer Wharton-Reaktion^[32] mit Hydrazin-Hydrat in Gegenwart von Essigsäure zu (4a*R**,8a*R**)-8a-Hydroxy-5,5-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalin-4a-carbonitril (**27**) (Ausbeute 40%). Verbindung **27** wurde mit Palladium-Kohle (10% Pd) als Katalysator in einer Wasserstoff-Atmosphäre in 83%iger Ausbeute zu (4a*R**,8a*R**)-8a-Hydroxy-4,4-dimethyldecahydronaphthalin-4a-carbonitril (**28**) hydriert. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DiBAH) – gefolgt von wässriger Aufarbeitung – ergab (4a*R**,8a*R**)-8a-(Aminomethyl)-1,1-dimethyldecahydronaphthalin-4a-ol (**29**) in ebenfalls 83%iger Ausbeute. Die anschließende Desaminierung zur Zielverbindung **9** in Anlehnung an Lit. [33] gelang mit Hydroxylamin-*O*-Sulfonsäure und Natriumhydroxid in 40%iger Ausbeute.

Leider verhinderte der hohe sterische Anspruch um die Hydroxy-Funktion die Veresterung mit Camphanoylchlorid zu Verbindung **30** und damit auch den Versuch, die Enantiomere von **9** nach Überführung in Diastereomere säulenchromatographisch zu trennen und durch anschließende Abspaltung des Hilfsreagenzes einzeln zu isolieren. Da die Geruchseigenschaften des Racemats nicht überwältigend waren, wurde auf den Versuch verzichtet, sie über eine enantioselektive Synthese – beispielsweise über Juliá-Colonna-Epoxidierung des Enons **25** – einzeln darzustellen.

* Der Übergangszustand wurde von Dr. P. Kraft, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz, visualisiert. Reprinted with permission from: A. Jahnke, C. Burschka, R. Tacke, P. Kraft, *Synthesis* **2009**, 62–68; *ibid.* *Synthesis* **2009**, 512. Copyright 2008 Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.



Schema 5

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **26** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P3_2$. Der Datensatz lässt keine Entscheidung darüber zu, um welches Enantiomer es sich handelt oder ob es sich um einen Zwilling handelt. Auch von **29** konnten für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 4 Molekülen in der asymmetrischen Einheit ($Z = 4$). Die Molekülstrukturen von Verbindung **26** bzw. **29** im Kristall sind in den Abbildungen 4 bzw. 5 gezeigt.

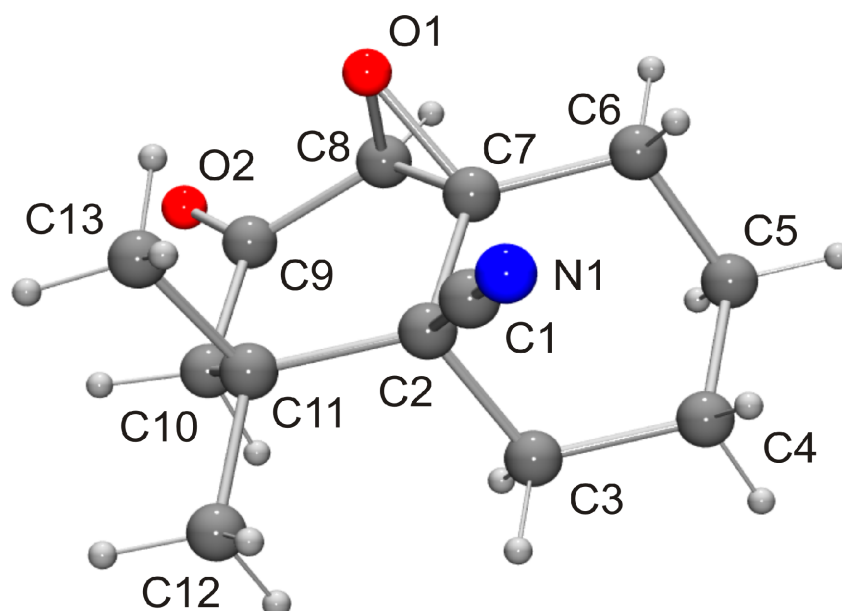


Abb. 4. Molekülstruktur von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O1–C7 1.441(2), O1–C8 1.460(2), O2–C9 1.2120(19), N1–C1 1.143(2), C2–C7 1.534(2), C7–C8 1.468(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O2–C9–C8 119.46(16), N1–C1–C2 179.02(18), C1–C2–C7 107.21(13), C3–C2–C7 106.63(12), C7–O1–C8 60.81(10).

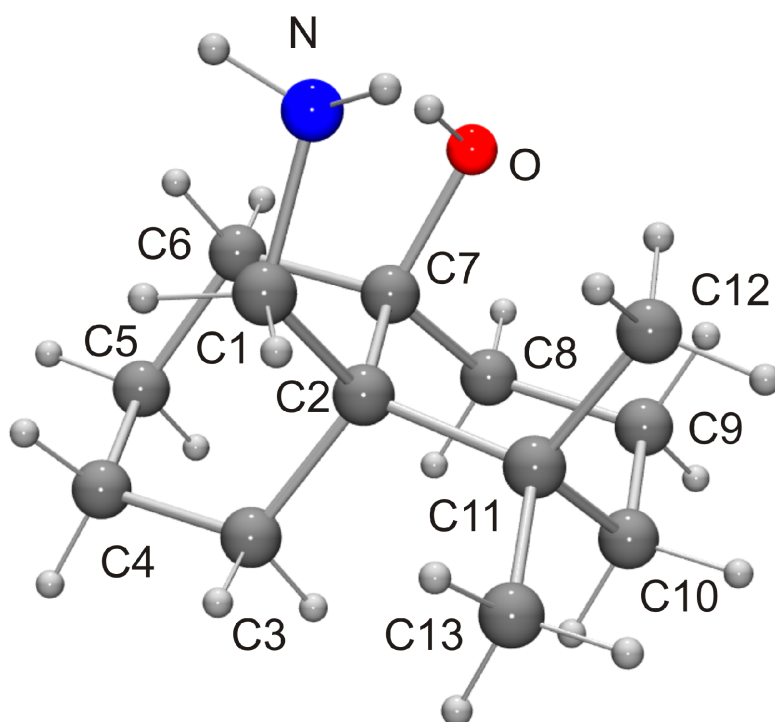
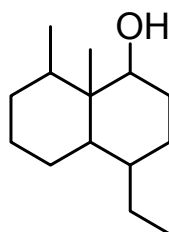


Abb. 5. Molekülstruktur von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O–C7 1.4370(10), N–C1 1.4781(12), C1–C2 1.5585(12), C2–C7 1.5777(11). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O–C7–C2 111.87(6), N–C1–C2 117.22(8), C1–C2–C7 111.57(6).

3.2 Olfaktorische Charakterisierung von (4a*R**,8a*R**)-1,1,8a-Trimethyldecahydronaphthalin-4a-ol*

Verbindung **9** besitzt einen holzigen, grün-moosigen Geruch mit kampfriger Nebennote und einer Patchouli-Nuance. Damit ist es interessanter Weise weder überwiegend erdig, wie (-)-Geosmin (**12**),^[16] noch vorherrschend kampfrig, wie die strukturell verwandten *cis*-Decalole **13** und **14**.^[17] Leider aber besitzt Verbindung **9** keinen Patchouli-Hauptcharakter. Überdies ist der Geruchsschwellenwert im Vergleich zu der Leitstruktur **6** relativ hoch (**9**: 13.1 ng l⁻¹; **6**: ca. 0.93 ng l⁻¹). Durch GC-Olfaktometrie an chiraler stationärer Phase konnte allerdings nachgewiesen werden, dass nur ein Stereoisomer für den Geruch verantwortlich ist, wohingegen das andere völlig geruchlos ist. Der Geruchsschwellenwert für das aktive Stereoisomer liegt demnach bei 6.6 ng/l.

Nichtsdestotrotz erinnert Verbindung **9** an Patchouliöl, auch wenn es nicht der Hauptcharakter ist. Es konnte also gezeigt werden, dass Decalin-Ringsysteme durchaus interessante Patchouli-Duftstoffe darstellen. Überdies stützen die Ergebnisse aus der olfaktorischen Analyse die Superposition aus Abb. 1, die also tatsächlich eine gewisse Aussagekraft über die Bindungsgeometrie von Patchouli-Riechstoffen an den Rezeptor (die Rezeptoren) beinhaltet. Dies wird untermauert von aktuellen Ergebnissen von Moretti, der 4-Ethyl-8,8a-dimethyldecahydronaphthalin-1-ol (**31**) als holzig-patchouliartigen Riechstoff mit kampfrigen Aspekten beschrieb.^[34]



31

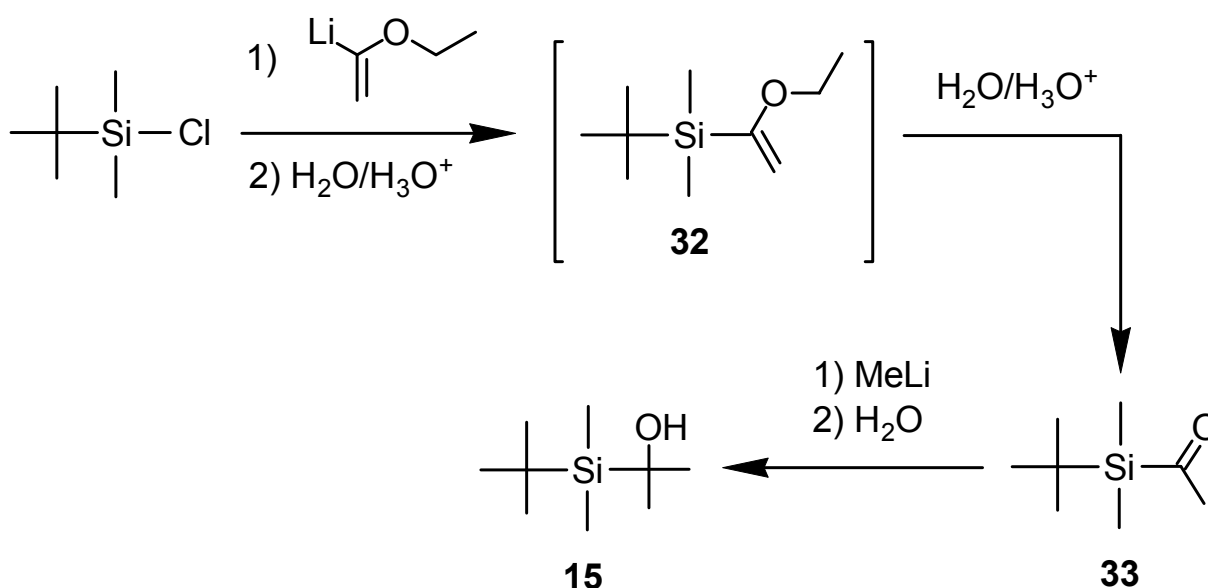
* Die olfaktorische Charakterisierung der Substanzen erfolgte durch Dr. P. Kraft, D. Lelievre und A. E. Alchenberger, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz. Die Bestimmung der Geruchsschwellenwerte erfolgte durch Dr. P. Kraft und K. Grman, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz.

4 Neuartige siliciumhaltige Patchouli-Riechstoffe

4.1 Synthese eines sila-substituierten *seco*-Derivats von Verbindung 9

4.1.1 Darstellung von *tert*-Butyl(1-hydroxy-1-methylethyl)dimethylsilan (15)

Ausgehend von *tert*-Butyl(chlor)dimethylsilan wurde *tert*-Butyl(1-hydroxy-1-methylethyl)dimethylsilan (15) gemäß Schema 6 in einer dreistufigen Synthese dargestellt.

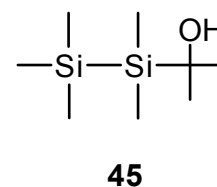
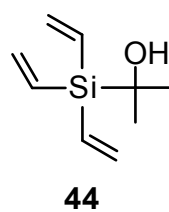
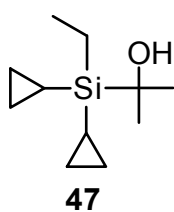
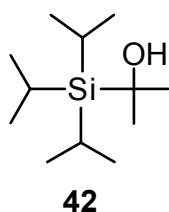
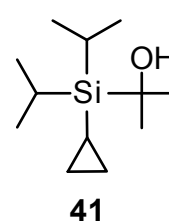
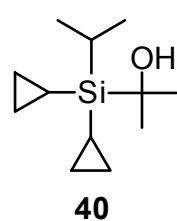
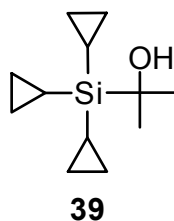
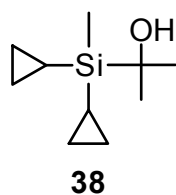
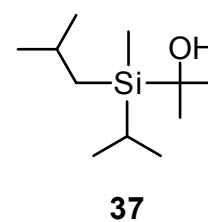
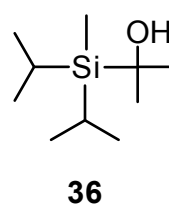
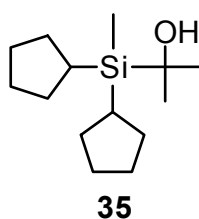
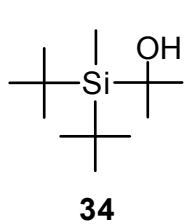
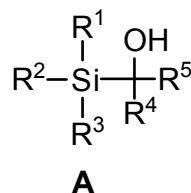


Schema 6

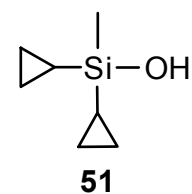
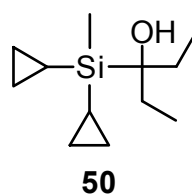
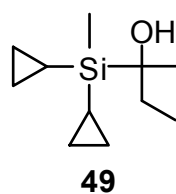
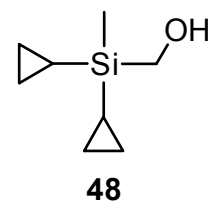
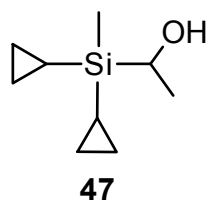
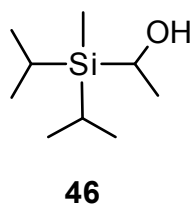
Die Reaktion von *tert*-Butyl(chlor)dimethylsilan mit 1-Ethoxyvinyl lithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) ergab *tert*-Butyl(1-ethoxyvinyl)dimethylsilan (32), welches durch Hydrolyse mit Salzsäure in 41%iger Ausbeute zu Acetyl(*tert*-butyl)dimethylsilan (33)^[35d] umgesetzt wurde. Verbindung 32 wurde nicht isoliert, wodurch die Gesamtausbeute stark erhöht werden konnte (siehe Verbindung 36). Dieser Befund ist damit zu erklären, dass (1-Ethoxyvinyl)silane nicht stabil gegenüber den Bedingungen der Säulenchromatographie sind. Die Reinigung mittels Destillation erwies sich als langwierig und war nur unter Ausbeuteverlusten durchzuführen. Im Folgenden wird diese (1-Ethoxyvinyl)silan-Zwischenstufe deshalb in den meisten Fällen nicht mehr aufgeführt und dann auch nicht mehr als einzelne Stufe gewertet. Im letzten Reaktionsschritt wurde 33 durch Umsetzung mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung in das Silan 15 überführt (Ausbeute 37%).

4.2 Synthese weiterer siliciumhaltiger Derivate vom Typ A

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Derivate vom Typ A sowie das Silanol **51** synthetisiert. In den Verbindungen **34–45** sind die Reste R^1 – R^3 variiert ($R^4 = R^5 = \text{Me}$).

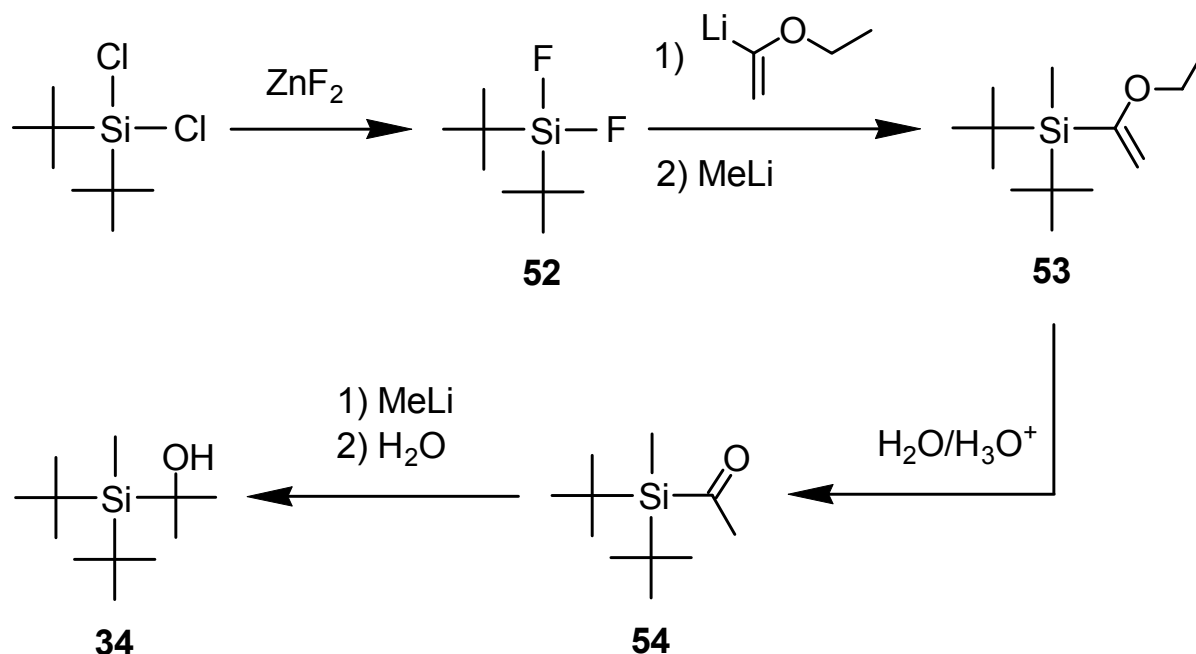


In den Verbindungen **46–51** finden sich auch verschiedene Substituenten an der Siliciumgebundenen 1-Hydroxyalkyl-Gruppe bzw. ersetzen diese (**51**).



4.2.1 Darstellung von Di-*tert*-butyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (**34**)

Ausgehend von Di-*tert*-butyldichlorsilan wurde Di-*tert*-butyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (**34**) gemäß Schema 7 in einer vierstufigen Synthese dargestellt.

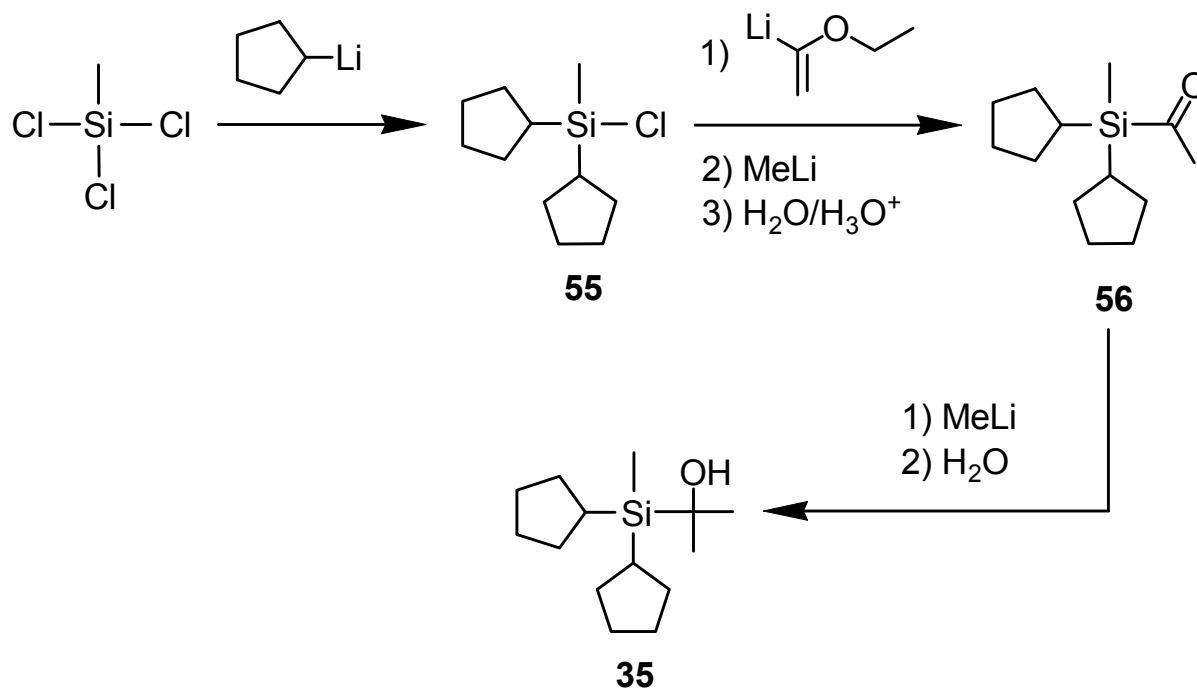


Schema 7

Da die Ausgangsverbindung Di-*tert*-butyldichlorsilan nicht mit 1-Ethoxyvinylolithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) reagierte, wurde sie zunächst mit Zinkdifluorid gemäß Lit. [36] in 60%iger Ausbeute in Di-*tert*-butyldifluorsilan (**52**) überführt. Umsetzung von **52** mit 1-Ethoxyvinylolithium und anschließende Umsetzung *in situ* mit Methyllithium führten dann in 14%iger Ausbeute zu Di-*tert*-butyl(1-ethoxyvinyl)methylsilan (**53**). Verbindung **53** wurde anschließend mit Salzsäure in einer Ausbeute von 53% zu Acetyldi-*tert*-butyl(methyl)silan (**54**) hydrolysiert. Umsetzung von **54** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung führten zu der Zielverbindung **34** (Ausbeute 21%).

4.2.2 Darstellung von Dicyclopentyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (**35**)

Ausgehend von Trichlor(methyl)silan wurde Dicyclopentyl(1-hydroxy-1-methylethyl)-methylsilan (**35**) gemäß Schema 8 in einer dreistufigen Synthese dargestellt.

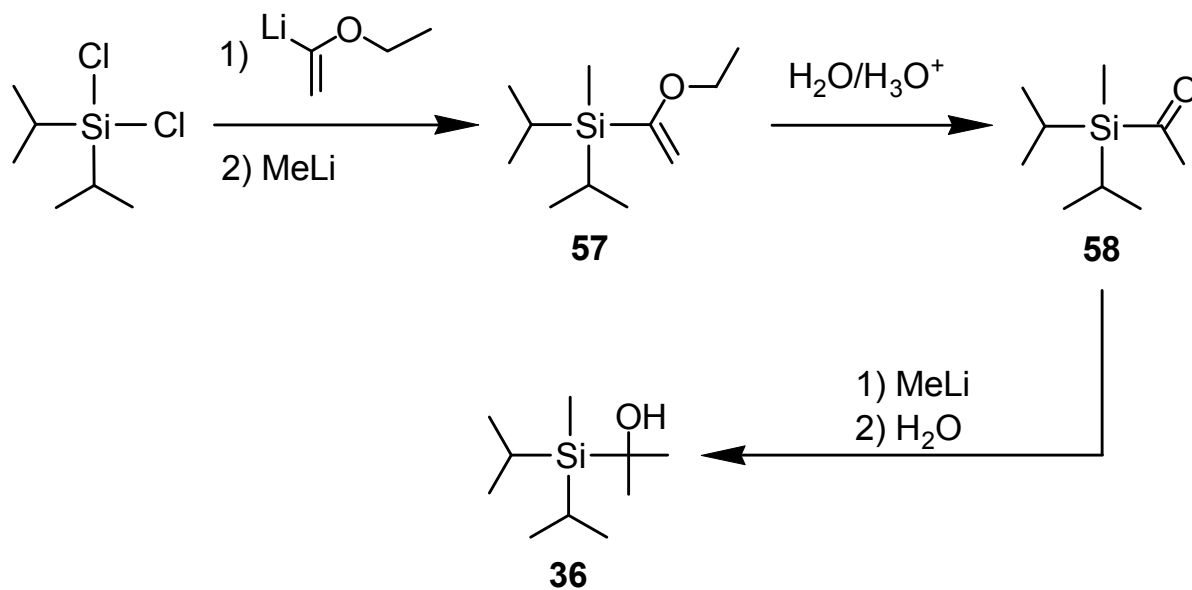


Schema 8

Trichlor(methyl)silan wurde mit Cyclopentyllithium (dargestellt aus Cyclopentylchlorid und Lithium-Granulat) in 33%iger Ausbeute zu Chlordicyclopentyl(methyl)silan (**55**) umgesetzt. Anschließende Reaktion von **55** mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) und anschließende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure ergaben in 45%iger Ausbeute Acetyldicyclopentyl(methyl)silan (**56**). Umsetzung von **56** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung lieferten die Zielverbindung **35** (Ausbeute 49%).

4.2.3 Darstellung von (1-Hydroxy-1-methylethyl)diisopropyl(methyl)silan (**36**)

Ausgehend von Dichlordiisopropylsilan wurde (1-Hydroxy-1-methylethyl)diisopropyl(methyl)silan (**36**) gemäß Schema 9 in einer dreistufigen Synthese dargestellt.

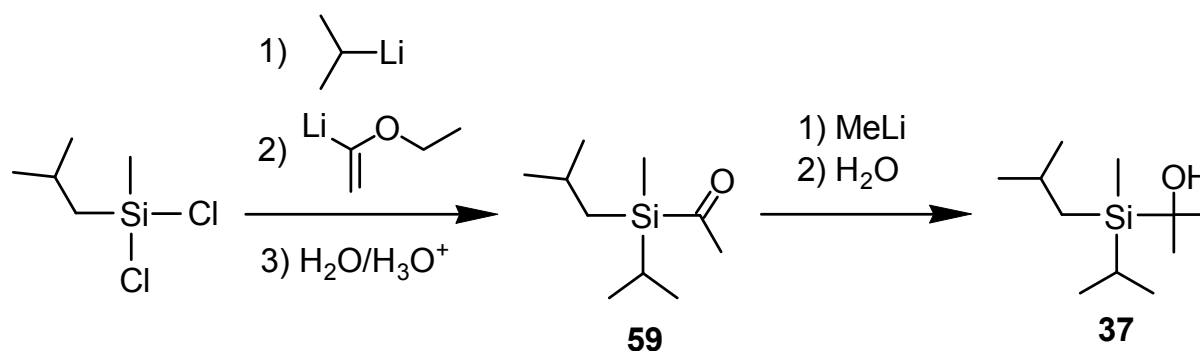


Schema 9

Dichlordiisopropylsilan wurde mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) und anschließend *in situ* mit Methyllithium in 26%iger Ausbeute zu (1-Ethoxyvinyl)diisopropyl(methyl)silan (**57**) umgesetzt. Verbindung **57** wurde anschließend mit Salzsäure mit einer Ausbeute von 58% zu Acetyldiisopropyl(methyl)silan (**58**) hydrolysiert. Ohne Reinigung von Verbindung **57** konnte die Ausbeute über die zwei Stufen auf 34% erhöht werden. Umsetzung von **58** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung ergaben die Zielverbindung **36** in 53%iger Ausbeute.

4.2.4 Darstellung von *rac*-(1-Hydroxy-1-methylethyl)isobutyl(isopropyl)methylsilan (**37**)

Ausgehend von Dichlor(isobutyl)methylsilan wurde *rac*-(1-Hydroxy-1-methylethyl)isobutyl(isopropyl)methylsilan **37** gemäß Schema 10 in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

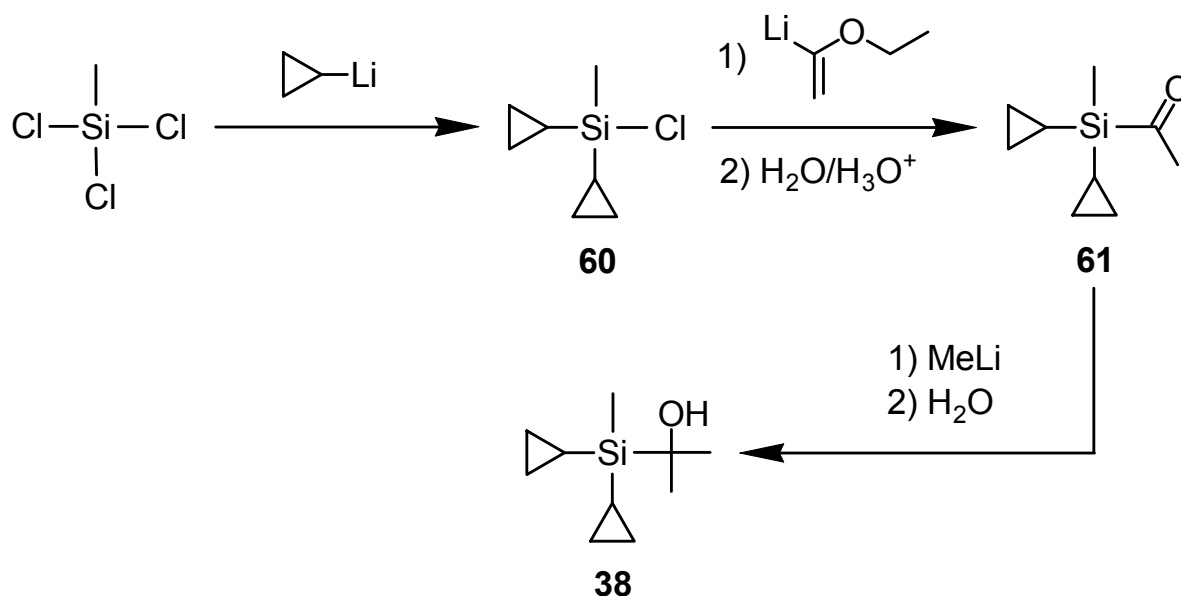


Schema 10

Umsetzung von Dichlor(isobutyl)methylsilan mit Isopropyllithium und anschließend *in situ* mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) sowie nachfolgende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure führten in 30%iger Ausbeute zu *rac*-Acetyl(isobutyl)isopropyl(methyl)silan (**59**). Umsetzung von **59** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung lieferten die racemische Zielverbindung **37** (Ausbeute 46%).

4.2.5 Darstellung von Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (**38**)

Ausgehend von Trichlor(methyl)silan wurde Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (**38**) gemäß Schema 11 in einer dreistufigen Synthese dargestellt.

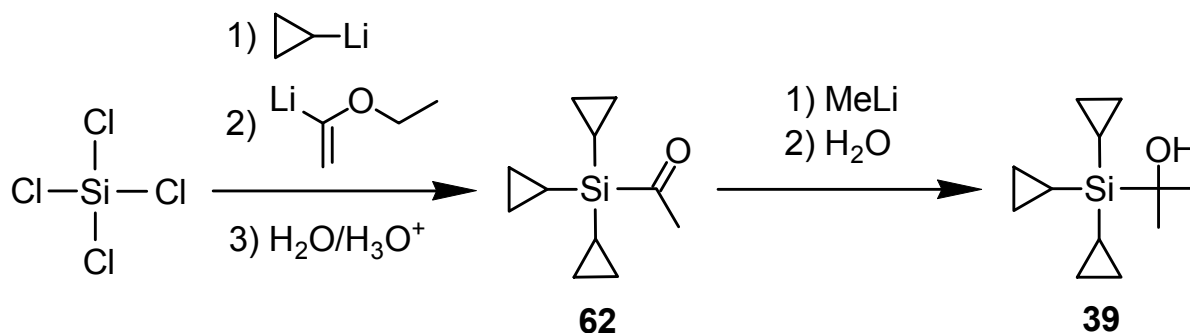


Schema 11

Durch die Umsetzung von Trichlor(methyl)silan mit Cyclopropyllithium (dargestellt aus Bromcyclopropan und Lithium-Granulat) wurde Chlordicyclopropyl(methyl)silan (**60**) in 60%iger Ausbeute erhalten. Verbindung **60** wurde durch Umsetzung mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) und anschließende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure in einer Ausbeute von 39% in Acetyldicyclopropyl(methyl)silan (**61**) überführt. Reaktion von **61** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung führten zu der Zielverbindung **38**.

4.2.6 Darstellung von Tricyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (39)

Ausgehend von Tetrachlorsilan wurde Tricyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (**39**) gemäß Schema 12 in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

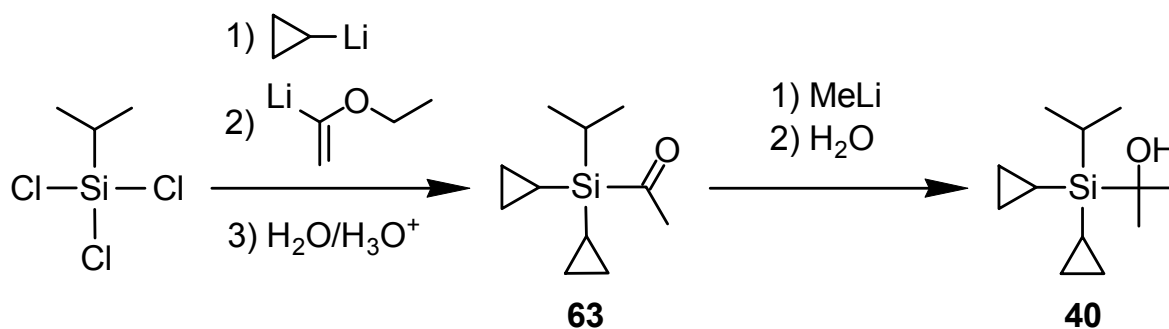


Schema 12

Umsetzung von Tetrachlorsilan mit Cyclopropyllithium (dargestellt aus Bromcyclopropan und Lithium-Granulat) und anschließend *in situ* mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) sowie nachfolgende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure führten in 45%iger Ausbeute zu Acetyltricyclopropylsilan (**62**). Zielverbindung **39** wurde durch Reaktion von **62** mit Methyl-lithium und anschließende wässrige Aufarbeitung in 57%iger Ausbeute erhalten.

4.2.7 Darstellung von Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)isopropylsilan (40)

Ausgehend von Trichlor(isopropyl)silan wurde Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)isopropylsilan (**40**) gemäß Schema 13 in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

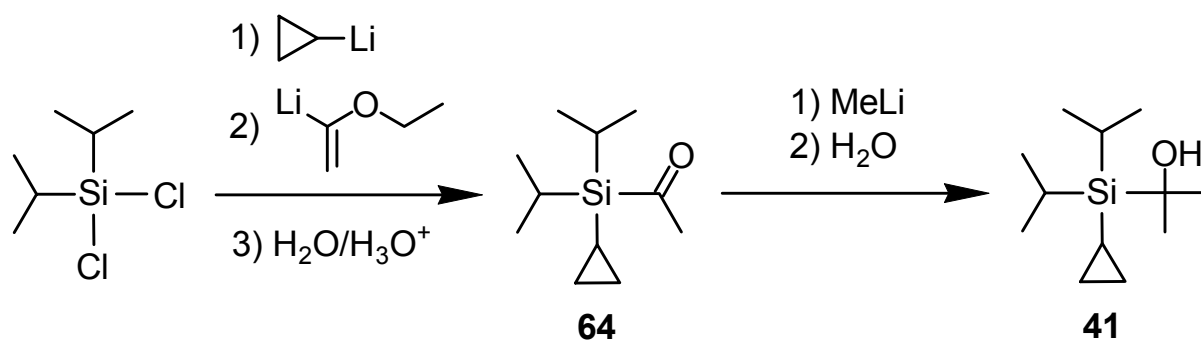


Schema 13

Umsetzung von Trichlor(isopropyl)silan mit Cyclopropyllithium (dargestellt aus Bromcyclopropan und Lithium-Granulat) und anschließend *in situ* mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) sowie nachfolgende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure lieferten Acetyldicyclopropyl(isopropyl)silan (**63**) (Ausbeute 33%). Umsetzung von **63** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung führten in 51%iger Ausbeute zu der Zielverbindung **40**.

4.2.8 Darstellung von Cyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)diisopropylsilan (**41**)

Ausgehend von Dichlordiisopropylsilan wurde Cyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)diisopropylsilan (**41**) gemäß Schema 14 in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

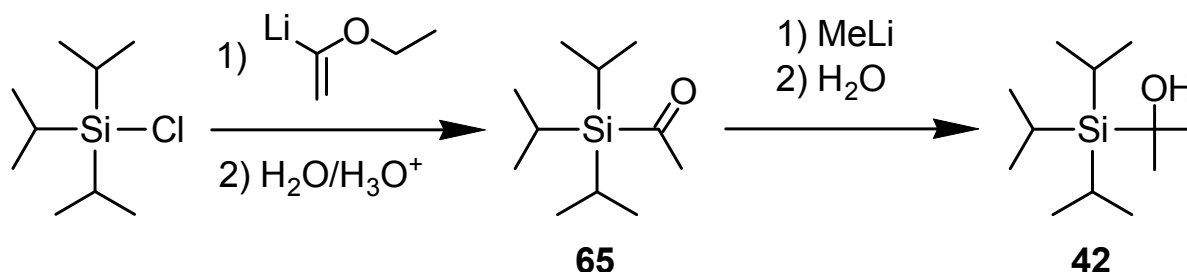


Schema 14

Umsetzung von Dichlordiisopropylsilan mit Cyclopropyllithium (dargestellt aus Bromcyclopropan und Lithium-Granulat) und anschließend *in situ* mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) gefolgt von Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure lieferten Acetyl(cyclopropyl)diisopropylsilan (**64**) (Ausbeute 39%). Umsetzung von **64** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung ergaben in 55%iger Ausbeute das Silan **41**.

4.2.9 Darstellung von (1-Hydroxy-1-methylethyl)triisopropylsilan (**42**)

Ausgehend von Chlortriisopropylsilan wurde (1-Hydroxy-1-methylethyl)triisopropylsilan (**42**) gemäß Schema 15 in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

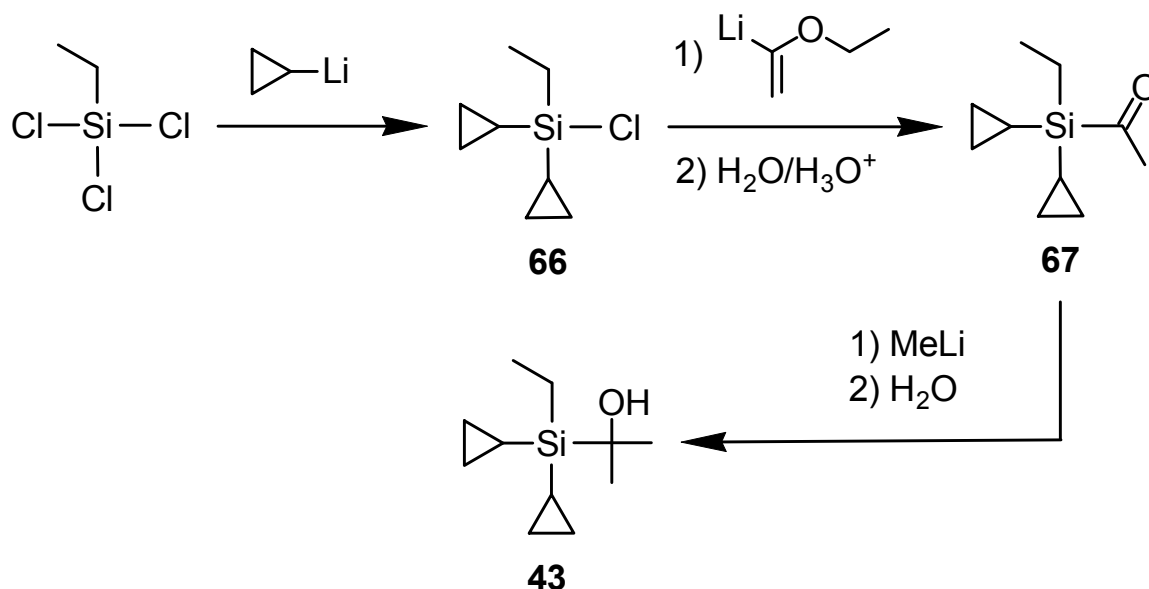


Schema 15

Die Reaktion von Chlortriisopropylsilan mit 1-Ethoxyvinylolithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) und anschließende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure ergaben in 43%iger Ausbeute Acetyltriisopropylsilan^[35e] (**65**). Die Umsetzung von **65** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung führten zu der Zielverbindung **42** (Ausbeute 23%).

4.2.10 Darstellung von Dicyclopropyl(ethyl)(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (**43**)

Ausgehend von Trichlor(ethyl)silan wurde Dicyclopropyl(ethyl)(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (**43**) gemäß Schema 16 in einer dreistufigen Synthese dargestellt.

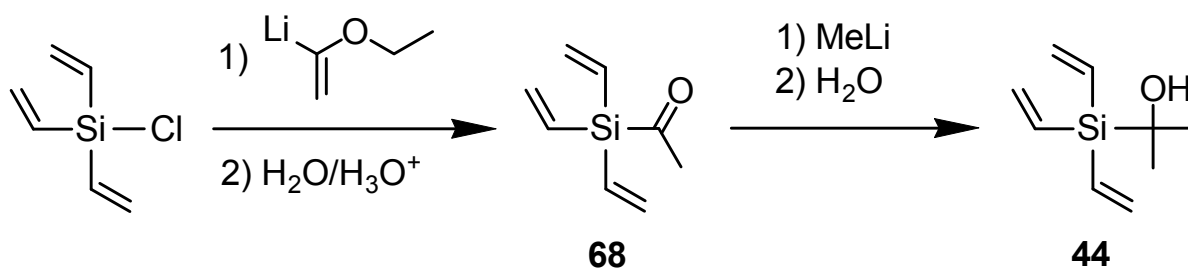


Schema 16

Die Reaktion von Trichlor(ethyl)silan mit Cyclopropyllithium (dargestellt aus Bromcyclopropan und Lithium-Granulat) führte zu Chlordicyclopropyl(ethyl)silan (**66**) (Ausbeute 50%). Die Reaktion von **66** mit 1-Ethoxyvinylolithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) und anschließende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure führten in 38%iger Ausbeute zu Acetyldicyclopropyl(ethyl)silan (**67**). Die Umsetzung von **67** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung lieferten die Zielverbindung **43** in 60%iger Ausbeute.

4.2.11 Darstellung von (1-Hydroxy-1-methylethyl)trivinylsilan (**44**)

Ausgehend von Chlortrivinylsilan wurde (1-Hydroxy-1-methylethyl)trivinylsilan (**44**) gemäß Schema 17 in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

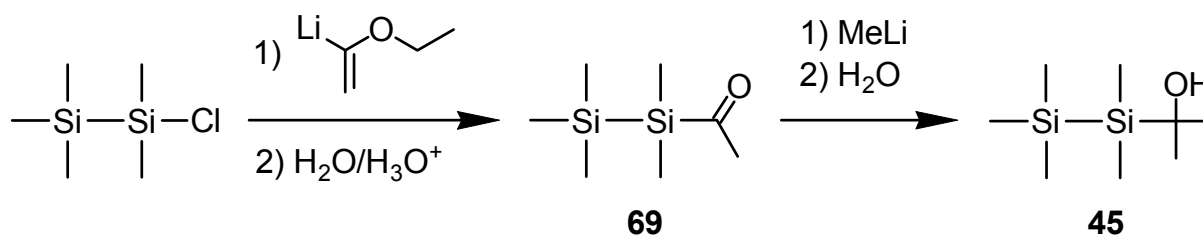


Schema 17

Umsetzung von Chlortrivinylsilan mit 1-Ethoxyvinylolithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) und anschließende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure ergaben Acetyltrivinylsilan (**68**) (Ausbeute 36%), welches durch Reaktion mit Methylmagnesiumbromid und anschließende wässrige Aufarbeitung in 43%iger Ausbeute in die Zielverbindung **44** überführt wurde.

4.2.12 Darstellung von 1-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan (**45**)

Ausgehend von 1-Chlor-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan wurde 1-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan (**45**) gemäß Schema 18 in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

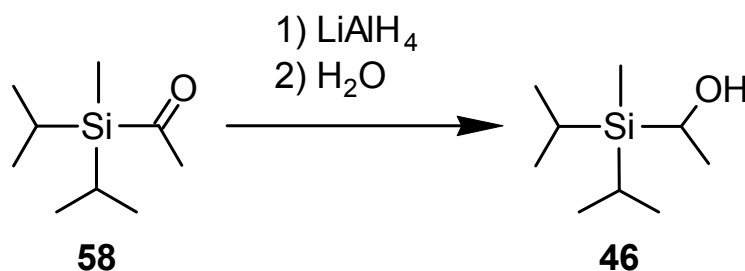


Schema 18

Die Reaktion von 1-Chlor-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan mit 1-Ethoxyvinylolithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) und anschließende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit katalytischen Mengen Salzsäure ergaben 1-Acetyl-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan (**69**) (Ausbeute 14%). Die Umsetzung von **69** mit Methylolithium und anschließende wässrige Aufarbeitung lieferten in 37%iger Ausbeute die Zielverbindung **45**.

4.2.13 Darstellung von *rac*-(1-Hydroxyethyl)diisopropyl(methyl)silan (**46**)

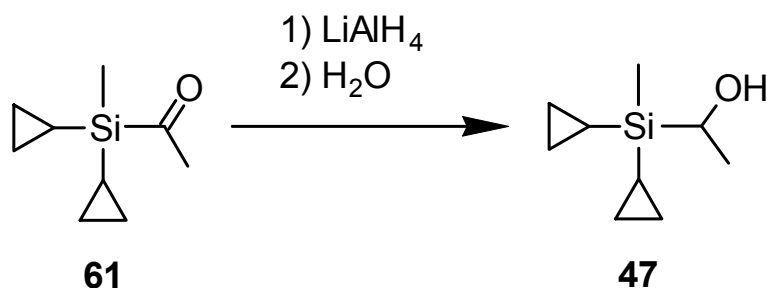
Ausgehend von **58** konnte *rac*-(1-Hydroxyethyl)diisopropyl(methyl)silan (**46**) durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließende wässrige Aufarbeitung gemäß Schema 19 in Anlehnung an Lit. [37] in 61%iger Ausbeute dargestellt werden.



Schema 19

4.2.14 Darstellung von *rac*-Dicyclopropyl(1-hydroxyethyl)methylsilan (**47**)

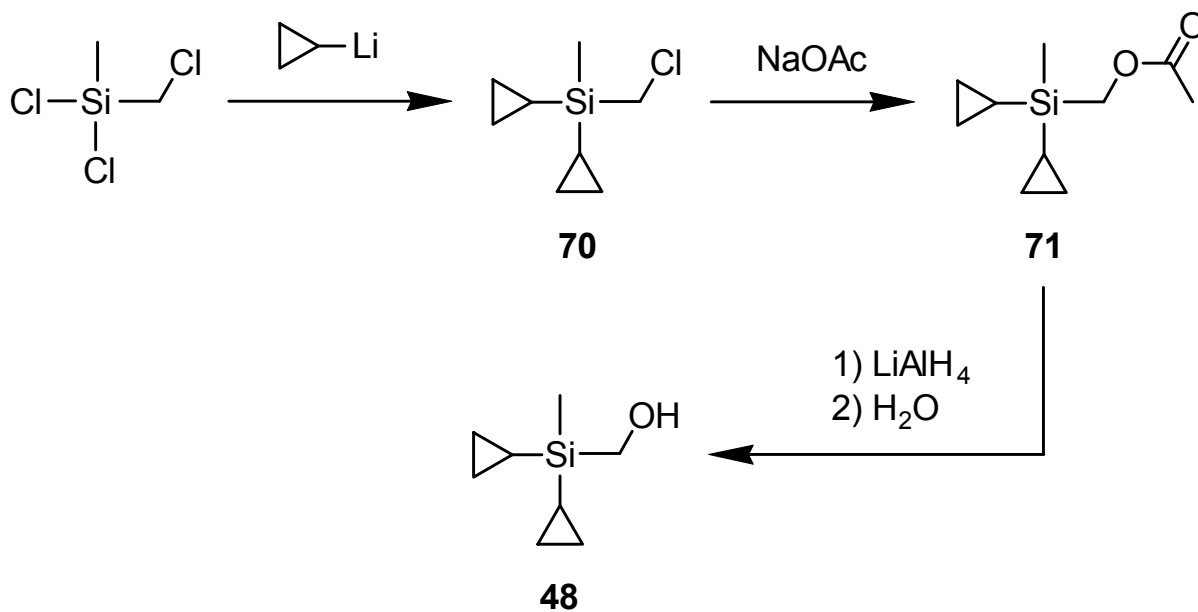
Ausgehend von **61** konnte *rac*-Dicyclopropyl(1-hydroxyethyl)methylsilan (**47**) durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließende wässrige Aufarbeitung gemäß Schema 20 in Anlehnung an Lit. [37] in 90%iger Ausbeute dargestellt werden.



Schema 20

4.2.15 Darstellung von Dicyclopropyl(hydroxymethyl)methylsilan (**48**)

Ausgehend von Dichlor(chlormethyl)methylsilan wurde Dicyclopropyl(hydroxymethyl)methylsilan (**48**) gemäß Schema 21 in einer dreistufigen Synthese dargestellt.

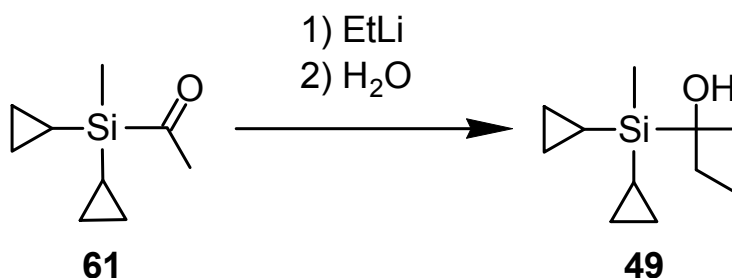


Schema 21

Die Umsetzung von Dichlor(chlormethyl)methylsilan mit Cyclopropyllithium (dargestellt aus Bromcyclopropan und Lithium-Granulat) führte in 60%iger Ausbeute zu (Chlormethyl)dicyclopropyl(methyl)silan (**70**). Anschließend wurde **70** mit Natriumacetat zu (Acetoxymethyl)dicyclopropyl(methyl)silan (**71**) umgesetzt (Ausbeute 54%). Reduktion von **71** mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte nach wässriger Aufarbeitung die Zielverbindung **48** in 95%iger Ausbeute.

4.2.16 Darstellung von *rac*-Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylpropyl)methylsilan (**49**)

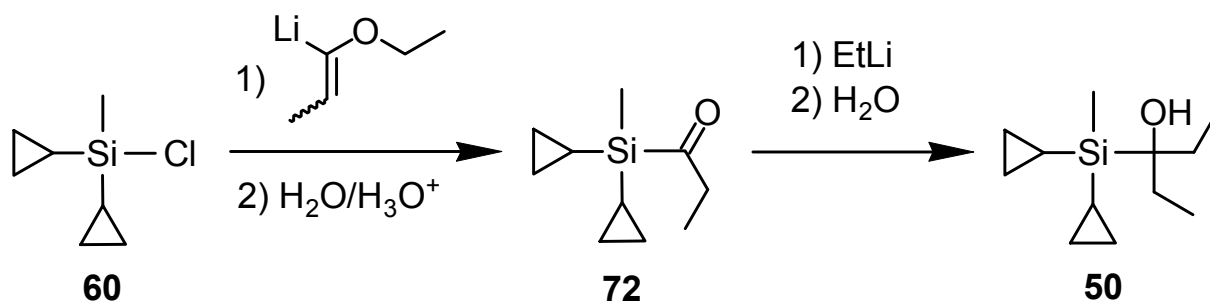
Ausgehend von Acetyldicyclopropyl(methyl)silan (**61**) wurde *rac*-Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylpropyl)methylsilane (**49**) gemäß Schema 22 durch Umsetzung mit Ethyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung in einer einstufigen Synthese dargestellt (Ausbeute 24%).



Schema 22

4.2.17 Darstellung von Dicyclopropyl(1-ethyl-1-hydroxypropyl)methylsilan (**50**)

Ausgehend von Chlordicyclopropyl(methyl)silan (**60**) wurde Dicyclopropyl(1-ethyl-1-hydroxypropyl)methylsilan (**50**) gemäß Schema 23 in einer zweistufigen Synthese dargestellt.

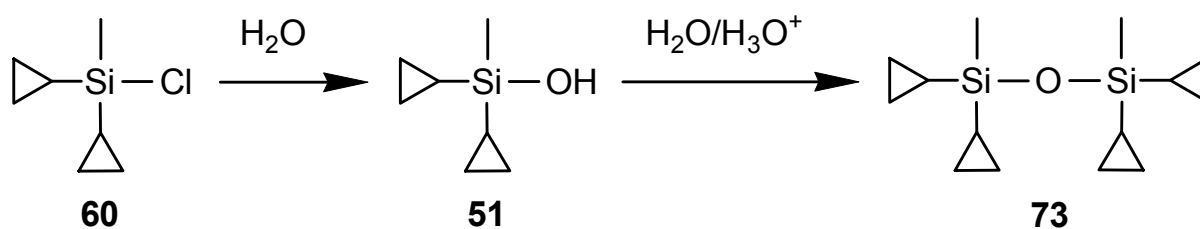


Schema 23

Die Umsetzung von **60** mit (*E/Z*)-1-Ethoxyprop-1-enyllithium (dargestellt in Analogie zu Lit. [38] aus (*E/Z*)-1-Ethoxyprop-1-en und *tert*-Butyllithium) und nachfolgende Hydrolyse des nicht isolierten Zwischenprodukts mit Salzsäure ergaben Dicyclopropyl(methyl)propionylsilan (**72**) (Ausbeute 13%). Umsetzung von **72** mit Ethyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung führten in 66%iger Ausbeute zu dem Silan **50**.

4.2.18 Darstellung von Dicyclopropyl(methyl)silanol (**51**)

Ausgehend von Chlordicyclopropyl(methyl)silan (**60**) wurde Dicyclopropyl(methyl)silanol (**51**) gemäß Schema 24 durch Hydrolyse in einer einstufigen Synthese dargestellt (Ausbeute 93%).

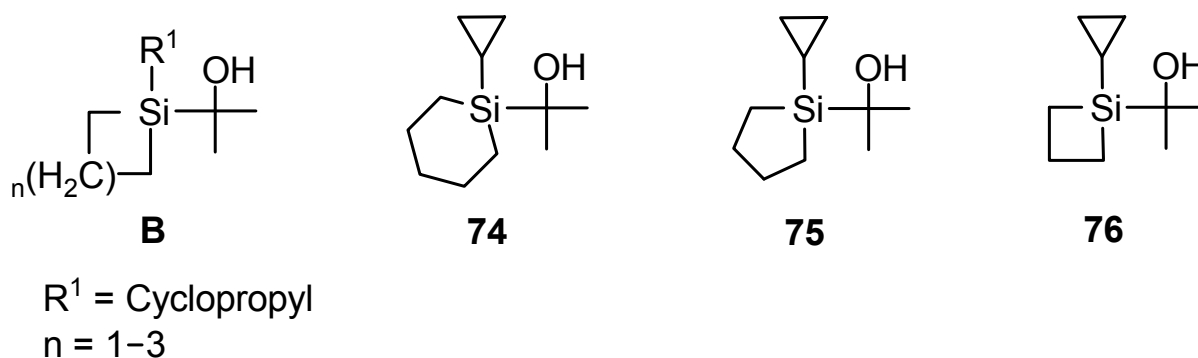


Schema 24

Umsetzung von **51** mit konzentrierter Salzsäure führte in 66%iger Ausbeute zu 1,1,3,3-Tetracyclopropyl-1,3-dimethyldisiloxan (**73**), welches dargestellt wurde, um den Einfluss des Disiloxans auf das Geruchsprofil von **51** zu untersuchen. Nach 9 Tagen Lagerung bei 20 °C konnten bereits 20% Disiloxan (GC-Kontrolle) in einer Probe von **51** festgestellt werden.

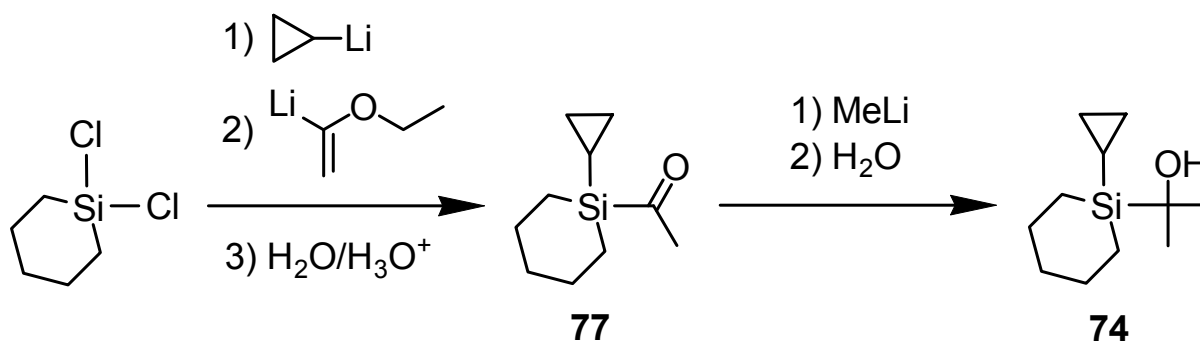
4.3 Synthese silacyclischer Derivate vom Typ B

In diesem Kapitel werden die Synthese der Silane **74** und **75** des Typs **B** und Versuche zur Synthese von **76** behandelt. Für R¹ wurde der Cyclopropyl-Substituent gewählt, da dieser sich in den Untersuchungen der acyclischen Silane des Typs **A** als am wirkungsvollsten für ein Patchouli-Geruchsprofil erwiesen hatte.



4.3.1 Darstellung von 1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclohexan (**74**)

Ausgehend von 1,1-Dichlor-1-silacyclohexan wurde 1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclohexan (**74**) in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 25 dargestellt.



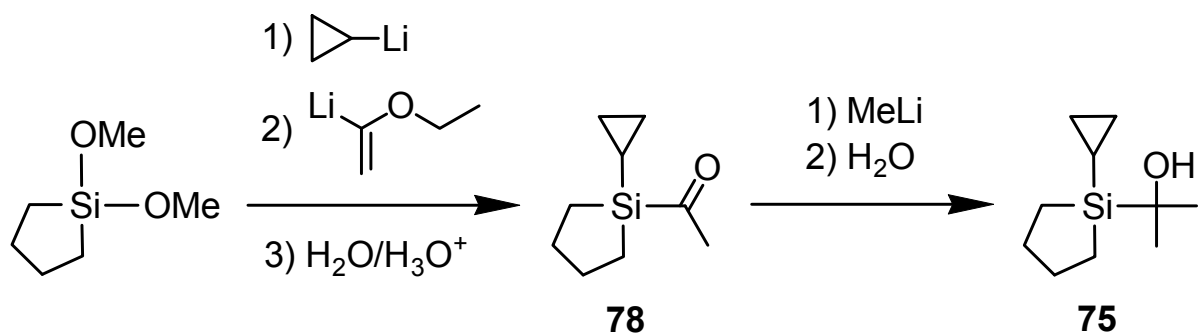
Schema 25

Die Umsetzung von 1,1-Dichlor-1-silacyclohexan mit Cyclopropyllithium (dargestellt aus Bromcyclopropan und Lithium-Granulat) und anschließend *in situ* mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) sowie nachfolgende Hydrolyse mit Salzsäure lieferten 1-Acetyl-1-cyclopropyl-1-silacyclohexan (**77**) in

46%iger Ausbeute. Die Reaktion von **77** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung ergaben die Zielverbindung **74** (Ausbeute 30%).

4.3.2 Darstellung von 1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclopentan (**75**)

Ausgehend von 1,1-Dimethoxy-1-silacyclopentan wurde 1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclopentan (**75**) in einer zweistufigen Synthese gemäß Schema 26 dargestellt. Als Ausgangsmaterial wurde 1,1-Dimethoxy-1-silacyclopentan anstatt des Dichlor-Analogons verwendet, da es im Arbeitskreis zur Verfügung stand. Die Verwendung von 1,1-Dichlor-1-silacyclopentan veränderte die Ausbeute nicht.

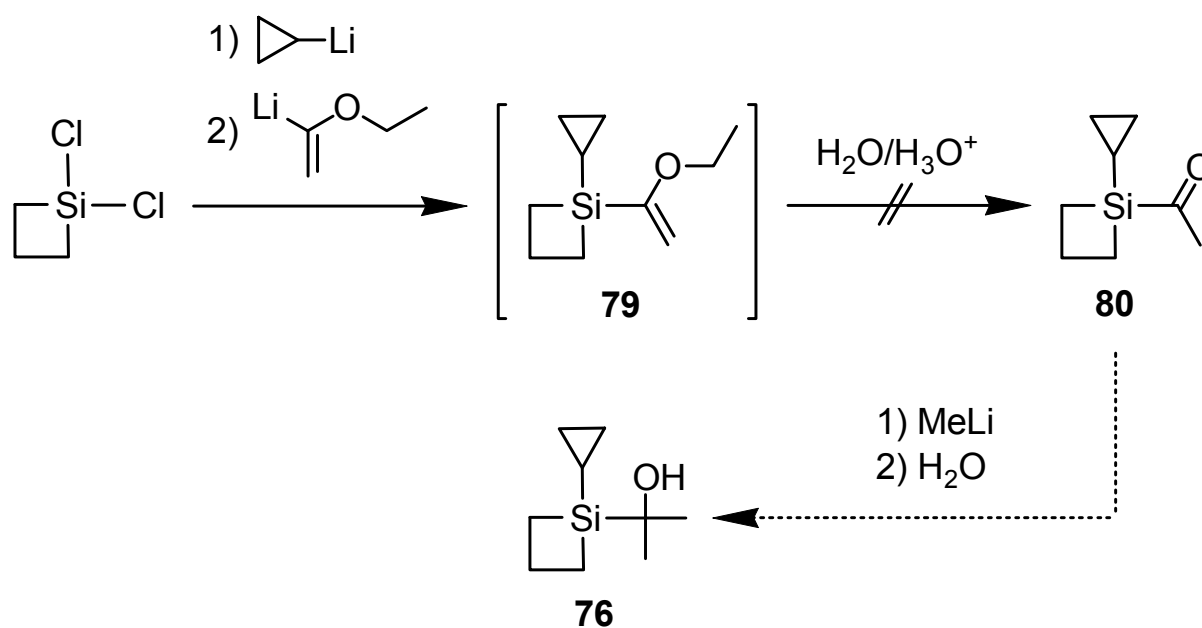


Schema 26

Die Umsetzung von 1,1-Dimethoxy-1-silacyclopentan mit Cyclopropyllithium (hergestellt aus Bromcyclopropan und Lithium-Granulat) und anschließend mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) sowie nachfolgende Hydrolyse mit Salzsäure führten zu 1-Acetyl-1-cyclopropyl-1-silacyclopentan (**78**) in 14%iger Ausbeute. In der schlechten Ausbeute spiegelt sich die Instabilität der Verbindung wider, die bereits nach 20 h Lagerung bei -22 °C Zersetzungprodukte zeigte. Die Reaktion von **78** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung ergaben die Zielverbindung **75** (Ausbeute 19%).

4.3.3 Versuche zur Synthese von 1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclobutan (76)

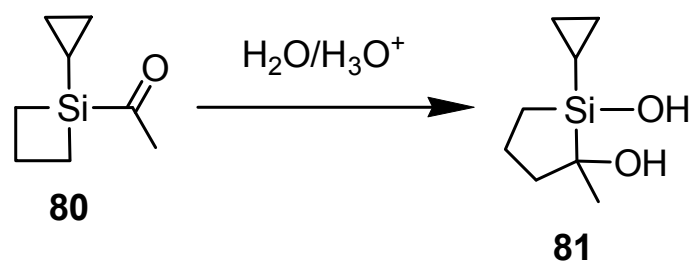
1-Cyclopropyl-1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclobutan (**76**) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert werden (Schema 27). Die Umsetzung von 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan mit Cyclopropyllithium (dargestellt aus Bromcyclopropan und Lithiumgranulat) und anschließende Umsetzung *in situ* mit 1-Ethoxyvinyllithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [35] aus Ethylvinylether und *tert*-Butyllithium) führte zwar zu Verbindung **79** (Nachweis durch GC/MS-Analyse) allerdings lieferte die nachfolgende Umsetzung mit Aceton/1 M Salzsäure (2:1 (v/v)) nicht 1-Acetyl-1-cyclopropyl-1-silacyclobutan (**80**). Auch die Wahl milderer Hydrolysebedingungen, zum Beispiel die Verwendung von gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung/Aceton (1:2 (v/v)) und katalytischen Mengen 2 M Salzsäure führte nicht zum Ziel.



Schema 27

Bei der Untersuchung der Reaktionsmischung mittels GC/MS-Analyse konnten Signale mit *m/z*-Werten identifiziert werden, die auf die Bildung von **81** gemäß Schema 28 hinweisen. Wegen der Ausbildung zweier Stereozentren in **81** sind zwei Signale im Gaschromatogramm mit einem sehr ähnlichen Massenspektrum und gleichem Molekülpeak zu erwarten, was auch dem experimentellen Befund entspricht. Bereits in früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe^[39] wurde die Tendenz von Silacyclobutanringen zur Ringerweiterung in Nachbarschaft einer

Methylen-Gruppe mit Abgangsgruppe festgestellt. Demnach schien es wahrscheinlich, dass sich auch **80** entsprechend verhält und deshalb auf diesem Wege nicht dargestellt werden kann. Alternative Syntheserouten über Chlormethyl-Gruppen wären wahrscheinlich am gleichen Problem gescheitert, da der Austausch der Chlor-Funktion durch eine Sauerstoff-Funktion beispielsweise unter Verwendung von Acetat als Nukleophil unter Si-C-Spaltung verlaufen wäre. Deshalb wurde die Synthese von **76** nicht weiter verfolgt. In zukünftigen analytischen Untersuchungen soll die Identität von **81** genauer untersucht werden.

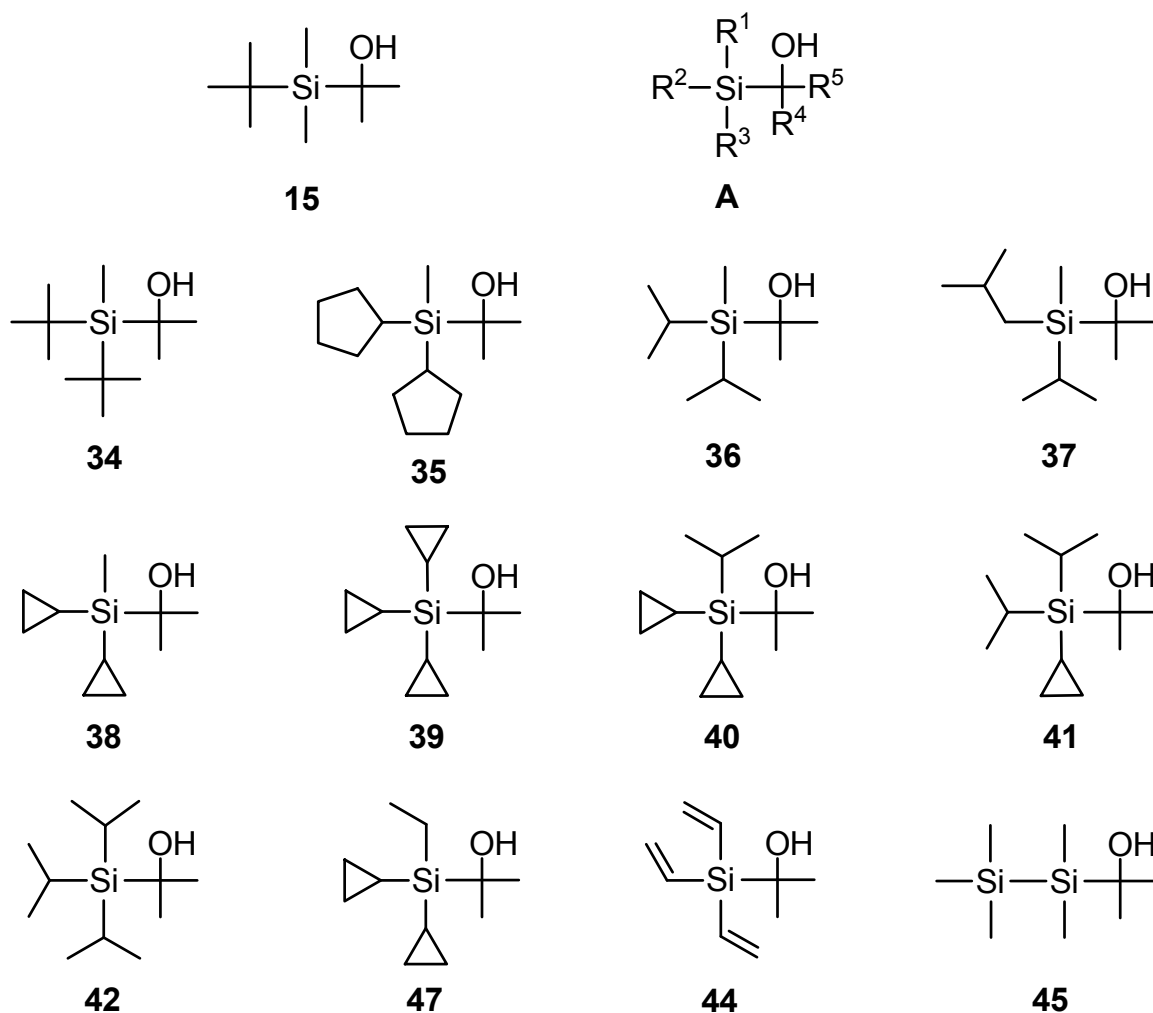


Schema 28

4.4 Olfaktorische Charakterisierung*

Während bei vorangegangenen Studien unseres Arbeitskreises über siliciumorganische Riechstoffe zumeist der direkte Vergleich von bekannten Riechstoffen mit ihrem jeweiligen Sila-Analoga im Vordergrund stand, wurden in dieser Arbeit völlig neuartige Silicium-Verbindungen dargestellt, deren Kohlenstoff-Analoga (bis auf das der Sila-Verbindung **15**, das allerdings nicht olfaktorisch charakterisiert wurde^[40]) noch nicht bekannt waren.

Alle untersuchten Verbindungen des Typs **A** verfügen über mindestens zwei der drei Hauptgeruchsmerkmale holzig, erdig und kampfrig von Patchouliöl. In Tabelle 1 sind zunächst die Verbindungen mit verschiedenen R¹-R³-Substituenten und Methyl-Gruppen in R⁴- und R⁵-Position aufgelistet.



* Die olfaktorische Charakterisierung der Substanzen erfolgte durch Dr. P. Kraft, A. E. Alchenberger und D. Lelievre, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz. Die Bestimmung der Geruchsschwellenwerte erfolgte durch Dr. P. Kraft und K. Grman, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz.

Tabelle 1. Olfaktorische Eigenschaften von **15** und **34–45**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert^[a]
15	Grüner, kampfriger und borneolartiger Geruch in Richtung von Patchouliöl mit schwachen erdigen und medizinischen Aspekten.	1.0
34	Grüner, holzig-moosiger Geruch mit schwachen Patchouliaspekten, mit Anklängen an Tabak.	– ^[b]
35	Schwacher, modriger, etwas holziger Geruch mit Facetten von nassem Papier sowie erdigen und moosigen Nuancen.	– ^[b]
36	Diffuser, holziger Patchouli-Geruch mit kampfriger Tonalität und etwas erdig-moosigen Nuancen.	10
37	Agrestischer Geruch mit einer gewissen Ähnlichkeit zu Borneol und Kampfer und leichten Patchouli-Aspekten.	114
38	Typischer, sehr natürlicher Patchouli-Geruch von agrestischer und holziger Tonalität. Im Duftverlauf entwickeln sich eher borneolartige Aspekte.	1.6
39	Sehr starker und natürlicher holzig-harziger Patchouli-Geruch mit erdigen und caryophyllenartigen Aspekten und Anklängen an Cashmeran (1,1,2,3,3-Pentamethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -inden-4(5 <i>H</i>)-on) sowie Verdol (2- <i>tert</i> -Butylcyclohexanol).	0.14
40	Holzige, patchouliartige Note mit leicht wachsigem Beiklang.	0.40
41	Grün-erdiger, wurzel- und humusartiger Geruch, der an feuchten Acker erinnert und auch Aspekte von Patchouliöl und Rote Bete beinhaltet.	1.3

42	Borneolartiger Piniengeruch mit erdigen Aspekten, die an feuchten Humus erinnern, und einem Patchouli-Charakter mit grün, terpenartigen Aspekten.	2.5
43	Patchouliartiger Geruch mit erdigen Aspekten und Nuancen von Verdol (2- <i>tert</i> -Butylcyclohexanol) und Borneol.	2.1
44	Grün-erdiger Geruch von moosiger Tonalität mit Aspekten von Caryophyllen und medizinischen, borneolartigen und nass-modrigen Facetten; nur sehr schwacher Patchouli-Charakter.	4.5
45	Eher schwacher, grün-metallischer Geruch mit nassen, patchouliartigen Aspekten und einer Kartoffelschalennuance.	– [b]

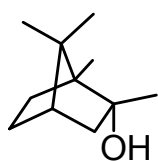
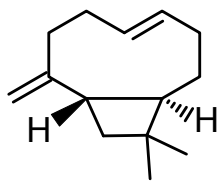
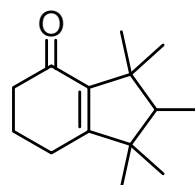
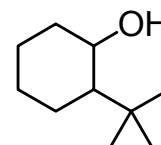
[a] [ng l⁻¹ Luft]. [b] Da die Intensität nur gering ist, und die Verbindungen keinen ausgeprägten Patchouli-Charakter besitzen, wurden keine Schwellenwerte bestimmt.

Schon die erste Zielstruktur **15** entwickelt ein vielversprechendes Geruchsprofil mit grüner, kampfriger Hauptnote, das in Richtung von Patchouliöl geht. Überdies ist der Schwellenwert von **15** mit 1.0 ng l⁻¹ fast so niedrig wie der der natürlichen Leitstruktur **6** (**6**: 0.93 ng l⁻¹).

Das Di-*tert*-butyl-Derivat **34** und das Dicyclopentyl-Derivat **35** können mit einem holzigen, grün-moosigen Geruch bzw. einem schwachen, modrig-holzigen Geruch das Profil nicht verbessern. Wahrscheinlich ist mit ihnen – bezogen auf die molekulare Größe – schon die Grenze der Patchouli-Rezeptortasche erreicht. Hingegen erwies sich bereits **36**, das zwei Isopropyl-Gruppen trägt, als ein Riechstoff mit eindeutigem Patchouli-Profil. Wie **15** besitzt es eine kampfrige Tonalität, allerdings mit 10 ng l⁻¹ einen viel höheren Schwellenwert.

Eine Erweiterung des sterischen Anspruchs durch Ersatz einer Isopropyl-Gruppe durch Isobutyl in **37** verschob die Note in Richtung unerwünschter kampfer- und borneolartiger Nuancen (Borneol (**82**), Pinie, holzig, kampfrig) und verelfachte den Schwellenwert (**37**: 114 ng l⁻¹). Jedoch konnte durch die Substitution der beiden Isopropyl-Gruppen von **36** zu Cyclopropyl in **38** ein typischer, sehr natürlicher Patchouli-Geruch von holziger Tonalität erzeugt werden. Verbindung **38** überzeugte überdies mit 1.6 ng l⁻¹ durch einen recht niedrigen Schwellenwert.

Permutation der beiden effektivsten Gruppen Isopropyl und Cyclopropyl ergab die Substanzreihe von **39** bis **42**. Tatsächlich erwies sich **39** als der beste Riechstoff der gesamten Studie. Die Verbindung verfügt über einen sehr starken und natürlichen, holzig-harzigen Patchouli-Geruch mit Aspekten von Erde, Caryophyllen (**83**, holzig, würzig, Nelke), dem muschusartig-holzigen Cashmeran (**84**) und Verdol (**85**, Pinie, Kampfer, Minze). Überdies weist sie einen sechsmal niedrigeren Schwellenwert als (-)-Patchoulol auf (**39**: 0.14 ng l^{-1} ; **6**: 0.93 ng l^{-1}).

Borneol (**82**)Caryophyllen (**83**)Cashmeran (**84**)Verdol (**85**)

Nur die strukturell am engsten mit **39** verwandte Verbindung **40** kann an diesen Erfolg mit einer holzig, patchouliartigen Note und einem Schwellenwert von 0.4 ng l^{-1} anknüpfen. Verbindungen **41** und **42** sind hingegen schwächer (**41**: 1.3 ng l^{-1} ; **42**: 2.5 ng l^{-1}) und verfügen über einen weniger ausgeprägten Patchouli-Charakter. Beide Riechstoffe haben einen eher erdigen Geruch und erinnern an nassen Humus. Verbindung **41** verfügt zusätzlich über grüne und wurzelige Aspekte, während in Verbindung **42** borneol- und pinienartige Nuancen in den Vordergrund treten. Damit unterscheiden sich **41** und **42** auch eindeutig von der nah verwandten Struktur **36**, die ein klares Patchouli-Geruchsprofil von holziger Tonalität besitzt.

Erstaunlicher Weise unterscheiden sich die olfaktorischen Eigenschaften des Dicyclopropyl-ethylderivates **43**, obwohl es sich bezogen auf den sterischen Anspruch seiner Substituenten zwischen **38** und **40** befindet, stark von beiden eng verwandten Strukturen. Während **38** und **40** eine holzige Tonalität in ihrem Patchouli-Profil aufweisen, ist **43** eher erdig. Auch der Schwellenwert liegt mit 2.1 ng l^{-1} nicht zwischen denen des Methyl- und Isopropyl-Analogons sondern deutlich darüber. Das Geruchsprofil ähnelt eher der weiter unten besprochenen Verbindung **49**. Beide Verbindungen unterscheiden sich nur durch die Lage ihres Ethylsubstituenten.

Die Einführung von Vinyl-Substituenten brachte in Verbindung **44** keine Verbesserung des Geruchsprofils. Es hat einen nur schwachen Patchouli-Charakter und riecht stattdessen hauptsächlich grün-moosig. Auch der Schwellenwert ist mit 4.5 ng l^{-1} relativ hoch. Daraus ergibt

sich, dass der Einfluss der Cyclopropylsubstituenten in **39** eher sterischer denn elektronischer Natur ist.

Ersetzt man in Verbindung **15** ein weiteres quartäres Zentrum durch Silicium, erhält man das Disilan **45**. Überraschender Weise fehlt **45** die kampfrige Note von **15** völlig, wohingegen es eher metallische Aspekte mit einer an Kartoffelschalen-erinnernde Nuance aufweist. Überdies ist der Geruch schwach. Möglicher Weise ist dies auf die verringerte Flüchtigkeit der Verbindung durch die Disila-Substitution zurückführbar. Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass die Si-Si-Bindung in der Riechschleimhaut zersetzt wird.

Die Variation der Reste um das Silicium-Zentrum in Verbindungen des Typs **A** hat sich also als wirkungsvolles Werkzeug erwiesen, um das Geruchsprofil zwischen den Geruchsrichtungen erdig, holzig und kampfrig zu variieren. Weiterhin war es ebenso interessant zu erfahren, was die Veränderung der Alkylreste in direkter Nachbarschaft zu der Alkohol-Funktion bewirkt (Verbindung **46–51**). Die olfaktorischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

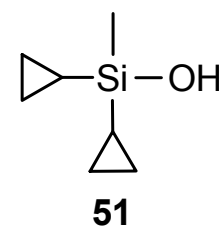
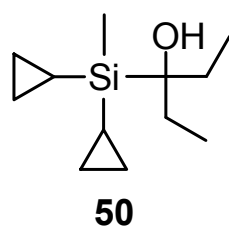
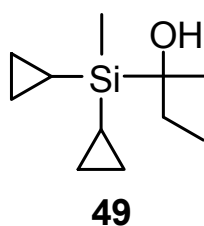
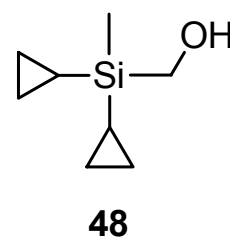
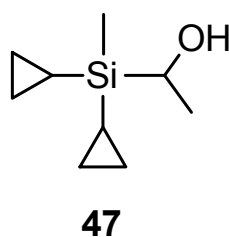
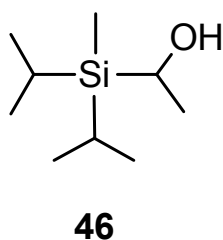


Tabelle 2. Olfaktorische Eigenschaften von **46–51** und **73**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert ^[a]
46	Diffusiver, holzig-patchouliartiger Geruch mit kampfriger Tonalität und erdig-moosigen Nuancen, die allerdings im Nachgeruch stark zurücktreten.	26

47	Erdiger, holziger, wurzeliger Geruch mit trocken- staubi- gen Aspekten, die an Karottenöl und Terpeneol erinnern, sowie borneolartigen Nuancen.	– [b]
48	Holzige-medizinische Geruch in Richtung Borneol mit weiteren Aspekten von Terpentin und Caryophyllen.	– [b]
49	Erdiger, wurzeliger, muffiger, humusartiger Geruch mit Patchouli-Aspekten sowie Nuancen von Verdol (2-tert-Butylcyclohexanol) und Borneol.	21
50	Borneolartige, erdige Geruch mit einigen holzig- pat- chouliartigen Aspekten vor einem cremigen Hintergrund.	40
51	Medizinische, grün-erdige, metallische Geruch in die Richtung von Tigerbalsam mit leicht rosige-blumigen und pudrierten Facetten.	125
73	Grün-metallische, geranienartige Geruch mit zusätzli- chen Facetten von Rose und einem pudrierten Hinter- grund.	– [b]

[a] [ng l⁻¹ Luft]. [b] Da die Intensität nur gering ist, und die Verbindungen keinen ausgeprägten Patchouli-Charakter besitzen, wurden keine Schwellenwerte bestimmt.

Mit den Verbindungen **46** und **47** wurde der sterische Anspruch an der Silicium gebundenen 1-Hydroxyalkyl-Funktion um eine Methyl-Gruppe verringert. Während die Geruchsanalyse von **46** kaum Unterschiede zu Verbindung **36** offenbart, allerdings einen starken Anstieg des Schwellenwertes (**46**: 26 ng l⁻¹; **36**: 10 ng l⁻¹), ändert sich der Geruch von **47** im Vergleich zu der verwandten Verbindung **38** hingegen stark. An die Stelle des attraktiven Patchouli-Profiles von **38** tritt im Falle von **47** ein erdiger, holziger, wurzeliger Geruch. Derivat **48**, das lediglich über eine Hydroxymethyl-Gruppe verfügt, büsst die erdigen Aspekte ein und riecht nur noch holzig-medizinisch. Erhöht man den sterischen Anspruch in dieser Position durch die schrittweise Einführung von Ethyl-Gruppen in **49** und **50**, so ergeben sich hauptsächlich erdige Riechstoffe, die einen deutlich höheren Schwellenwert aufweisen als Verbindung **38**, allerdings immer noch an Patchouli erinnern. In allen Verbindungen **47–50** ist der Borneolcharakter, der auch in **38** erkennbar war, erhalten.

Reduziert man die 1-Hydroxy-1-methylethyl-Gruppe von **38** auf eine Hydroxy-Funktion, so erhält man das Silanol **51**. Es besitzt einen medizinischen, grün-erdigen, metallischen Geruch, der gar nicht mehr an Patchouli erinnert. Die zusätzlichen rosig-blumigen und pudrigen Facetten sind möglicherweise auf das Disiloxan **73** zurückzuführen, das als Verunreinigung in **51** enthalten sein kann.

Die Variation der Alkylreste in direkter Nachbarschaft zu der Hydroxyl-Gruppe hat demnach einen starken Einfluss auf das Geruchsprofil. Den Ergebnissen der olfaktorischen Charakterisierung nach eignet sich eine geminale Dimethyl-Gruppe am besten, den Geruchscharakter einer Verbindung auf Patchouli auszurichten.

Die olfaktorischen Eigenschaften der silacyclischen Verbindungen **74** und **75** wurden ebenfalls ermittelt und sind in Tab. 3 aufgeführt.



Tabelle 3. Olfaktorische Eigenschaften von **74** und **75**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert ^[a]
74	Erdiger, borneolartiger Geruch mit einem deutlichen Patchouli-Anklang und leicht grün-moosigen, holzigen Facetten.	35
75	Erdiger, grün-borneolartiger, holziger Geruch mit einem Patchouli-Anklang und mit leicht metallischen Nuancen.	12

[a] [ng l⁻¹ Luft].

Die Verbindungen **74** und **75** ähneln sich weitgehend in ihren Geruchsprofilen, die neben erdigen, holzigen und borneolartigen Aspekten eine eindeutige Patchouli-Tonalität aufweisen.

Allerdings sind die Schwellenwerte beider Substanzen im Vergleich mit den Substanzen vom Typ **A** relativ hoch (**74**: 35 ng l⁻¹; **75**: 12 ng l⁻¹).

Das molekulare Design, das zu Verbindung **15** führte, wurde durch dessen vielversprechende olfaktorische Eigenschaften bestätigt. Umso interessanter war es nun, die Überlagerung von (-)-Patchoulol (**6**) und der besten Verbindung der gesamten Studie, Verbindung **39**, zu untersuchen.

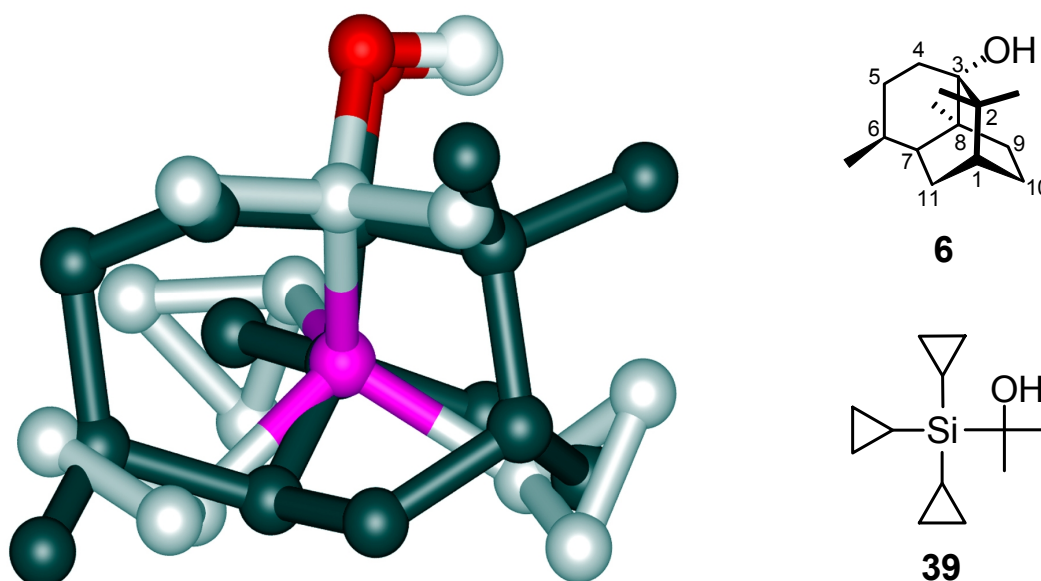


Abb. 6. Superpositionsanalyse von (-)-Patchoulol (**6**, abgebildet in schwarz) und dem Patchouli-Riechstoff **39** (abgebildet in grau) mit dem Programm ‘accelrys Discovery Studio 2.5’.^{[23]*}

Wie auch schon im Fall der oben gezeigten Superposition des Patchouli-Riechstoffs **8** mit **6** ist auch hier wieder die Brückenkopfmethylgruppe an C-8 besonders betont. Sie wird von einer der Cyclopropyl-Gruppen von **39** vollständig ausgefüllt. Die beiden verbleibenden Cyclopropyl-Reste von **39** imitieren die C-6 und C-8 Methyl-Gruppe von (-)-Patchoulol. Sowohl die Methyl-Gruppe an C-8 als auch an C-6 haben sich in der Vergangenheit als besonders wichtig für den Patchouli-Geruch von **6** herausgestellt. Spreitzer *et al.* beobachteten, dass das Fehlen der Methyl-Gruppe an C-8^[42] den Geruchscharakter stark zu holzig hin verschiebt. Die Abwesenheit der C-6-Methyl-Gruppe führt zu einem schwachen, kampfrigen Geruch, der an Fenchol erinnert.^[41] Fehlen beide, ergibt sich ein betont kampfriger Geruch.^[42] Zusammen genommen schließen die Cyclopropyl-Gruppen von **39** ein sehr ähnliches räumliches Volu-

* Die Superpositionsanalyse wurde von Dr. P. Kraft, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz, durchgeführt.

men wie **6** ein. Sie scheinen das kompakte dreidimensionale Kohlenstoffgerüst von **6** geradezu aufzuspannen. In diesem Nachahmen der Molekülgestalt von **6** könnte auch der Schlüssel für die überragenden Geruchseigenschaften von **39** liegen. Wie auch schon in anderen Fällen^[6] beobachtet, spielt hingegen die geminale Dimethyl-Gruppe von **6** keine Rolle.

(-)-Patchoulol weist, wie die meisten Riechstoffe,^[43] nur eine stark polare Gruppe, nämlich die Hydroxy-Funktion, auf, die für den Geruch unabkömmlich ist. Gemäß dem alten (1894), aber nicht veralteten, Schlüssel-Schloss-Prinzip von Emil Fischer^[44] bildet diese Gruppe mit dem polaren Teil der Geruchsrezeptortasche eine H-Brücke aus, während der unpolare Rest die hydrophoben Bereiche besetzt. Die polare Gruppe wird als Osmophor bezeichnet.

Da die Acetylsilane, die in der Synthese der Alkohole vom Typ **A** als Vorstufen auftreten, nicht über das komplementäre Osmophor (H-Acceptor statt H-Donor) verfügen, sollten sie über ein anderes Geruchsprofil verfügen, als die jeweiligen Endstufen. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse der Geruchsanalysen von einer Auswahl an Acetylsilanen.

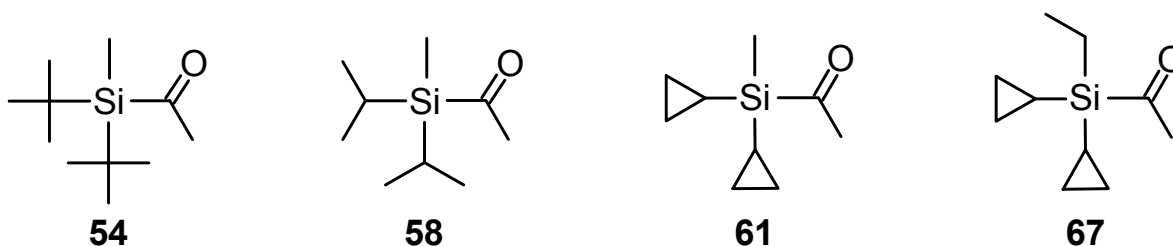


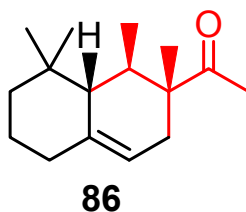
Tabelle 4. Olfaktorische Eigenschaften von **54**, **58**, **61** und **67**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert ^[a]
54	Schwacher, holziger Geruch, der an Zedernholz und Iso E Super erinnert, begleitet von grünen, fruchtigen Facetten.	über 500
58	Medizinischer, säuerlicher Geruch, der an Borneol, Moos und nassen Humus erinnert.	88
61	Schwacher, holziger Geruch mit medizinischen Aspekten und einer Lösungsmittel-Note.	58

67	Minziger, kampfriger und holziger Geruch, der an Patchouliöl erinnert und zusätzlich einige würzige Aspekte in die Richtung Ingwer beinhaltet.	25
-----------	--	----

[a] [ng l⁻¹ Luft].

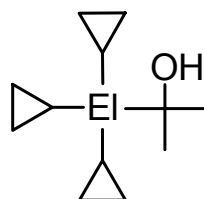
Die untersuchten Acetylsilane sind erheblich schwächer als ihre korrespondierenden Alkohole und haben deren Patchouli-Geruch weitgehend eingebüsst. Die Verbindungen unterscheiden sich untereinander stark in ihren Geruchsprofilen und auch in der Geruchsintensität. Während **58** eher einen borneolartigen, moosigen Geruch hat, sind die anderen drei Substanzen eher holzig. Die Verbindungen **58** und **61** weisen außerdem medizinische Aspekte auf. Das Di-*tert*-butyl-Derivat **54** ist mit einem Schwellenwert von über 500 ng l⁻¹ fast geruchlos. Die geruchliche Verwandtschaft zu Iso E Super ist insofern trotzdem interessant, da **54** nur die Strukturmerkmale eines kleinen Teils der größeren Verbindung **86** aufgreift (gekennzeichnet in rot). Verbindung **86** gilt als geruchsbestimmend in Iso E Super.^[45]



Verbindung **67** weist als einzige eine ausgeprägte kampfrige Tonalität auf und erinnert etwas an Patchouliöl, was vor dem Hintergrund des veränderten Osmophors eher überraschend ist. Da die Geruchseigenschaften der oben aufgeführten Acetylsilane nicht überzeugend waren, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Substanzen dieser Klasse olfaktorisch untersucht.

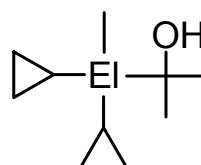
5 Die Carba-Analoga der Silicium-Verbindungen **38** und **39**

Da die beiden Verbindungen **39** und **38** von allen in Kapitel 4 aufgelisteten siliciumorganischen Riechstoffen das beste Geruchsprofil – gepaart mit einem niedrigen Schwellenwert – aufweisen, wurden auch ihre bis dato unbekanntes C-Analoga **87** und **88** synthetisiert.



El = Si: **39**

El = C: **87**



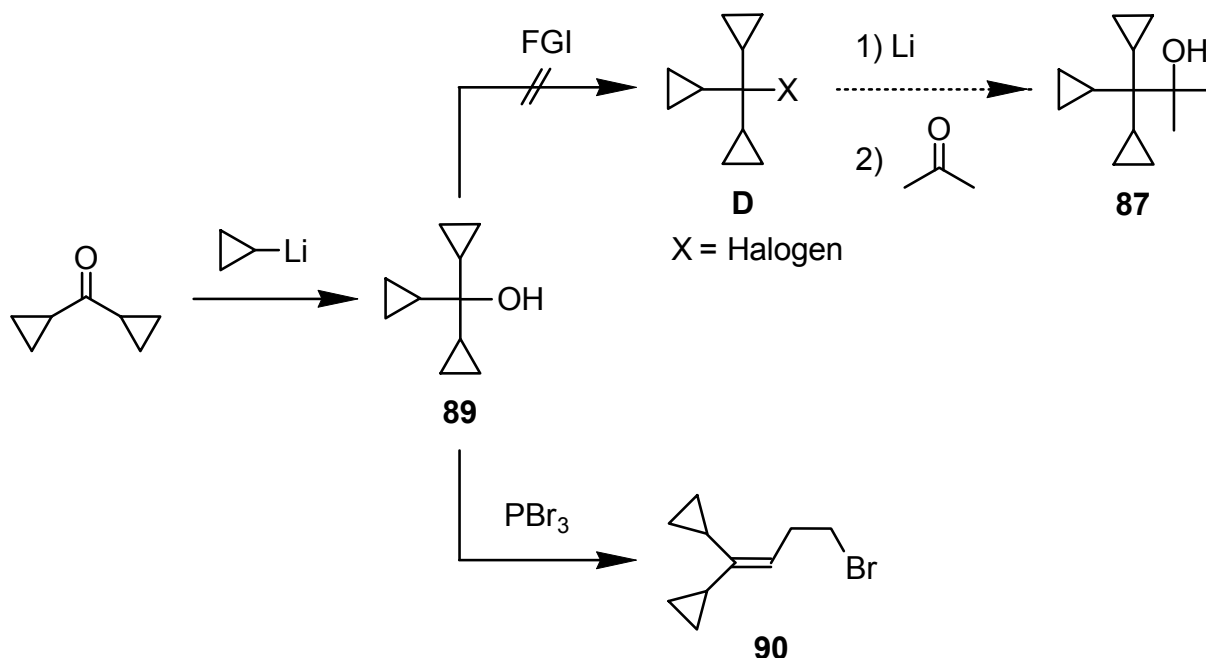
El = Si: **38**

El = C: **88**

5.1 Synthesen

5.1.1 Darstellung von 1,1,1-Tricyclopropyl-2-methylpropan-2-ol (**87**)

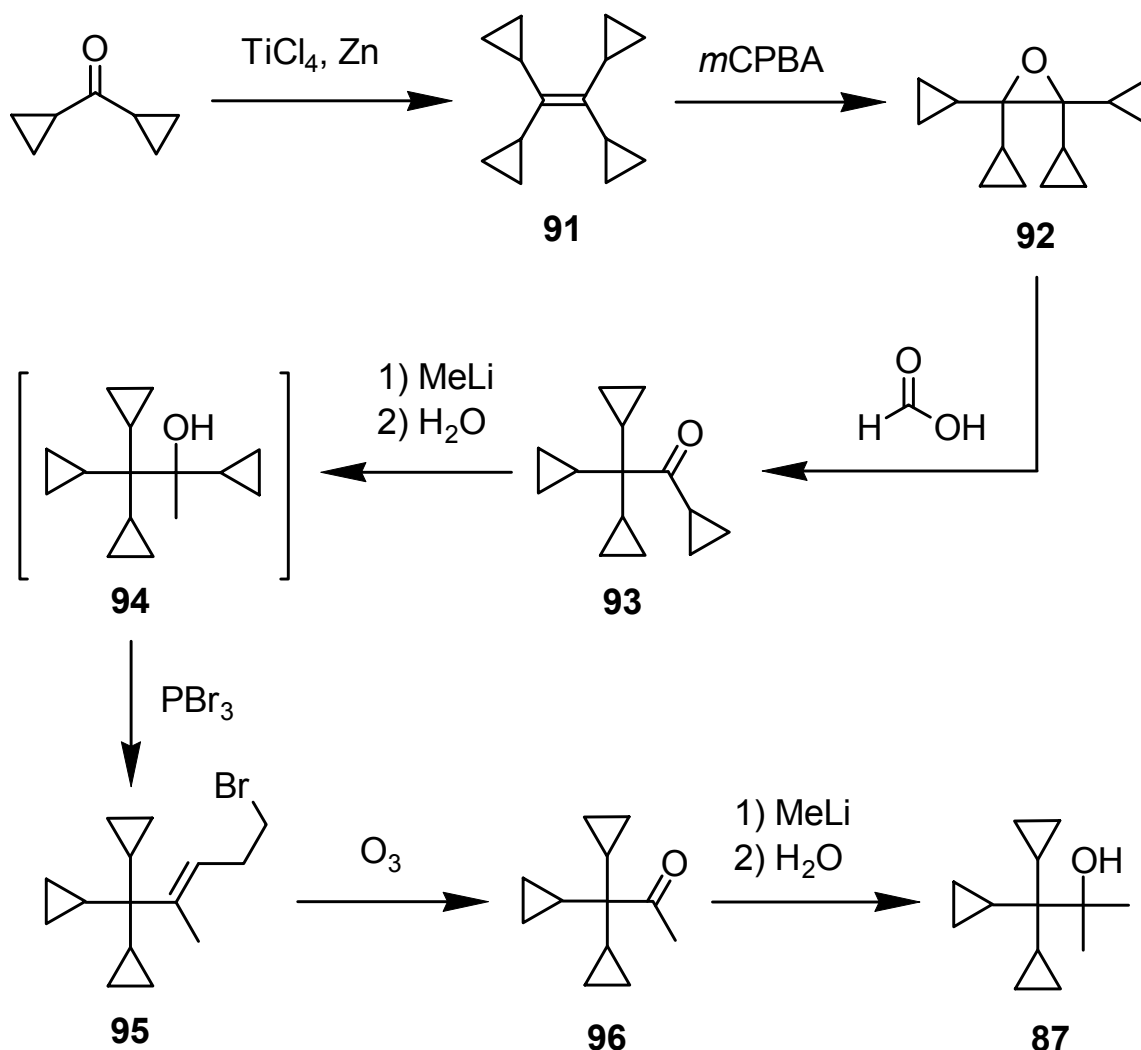
Die zunächst angestrebte Syntheseroute über eine Verbindung vom Typ **D** gemäß Schema 29 und anschließende Lithiierung scheiterte, da die Umwandlung der funktionellen Gruppe (functional group interconversion, FGI) aus der leicht zugänglichen Vorstufe **89**^[46] nicht gelang. Die Reaktion von **89** mit Phosphortribromid lieferte ausschließlich Verbindung **90** (Nachweis mittels NMR- und GC-MS-Analytik).



Schema 29

Diese starke Tendenz von Cyclopropyl-Gruppen, ringöffnende S_N2' -Reaktionen bei Existenz einer Abgangsgruppe gegenüber Substitutionsreaktionen an dieser Abgangsgruppe zu bevorzugen, ist bekannt.^[46,47] Eine Substanz vom Typ **D** konnte von Donskaya *et al.*^[48] nur als Nebenprodukt bei der Umsetzung von **89** mit Methanol und Salzsäure dargestellt werden. Da auch die folgende Lithiierung schon aus sterischen Gründen Schwierigkeiten bereiten würde und überdies Umlagerungen wieder unter Öffnung eines der Cyclopropylringe wahrscheinlich waren, wurde dieser Syntheseweg verworfen. Stattdessen wurde die folgende Route gewählt, die die oben genannte Ringöffnungsreaktion ausnutzt.

Dementsprechend wurde 1,1,1-Tricyclopropyl-2-methylpropan-2-ol (**87**) ausgehend von Dicyclopropylketon gemäß Schema 30 in einer siebenstufigen Synthese dargestellt.

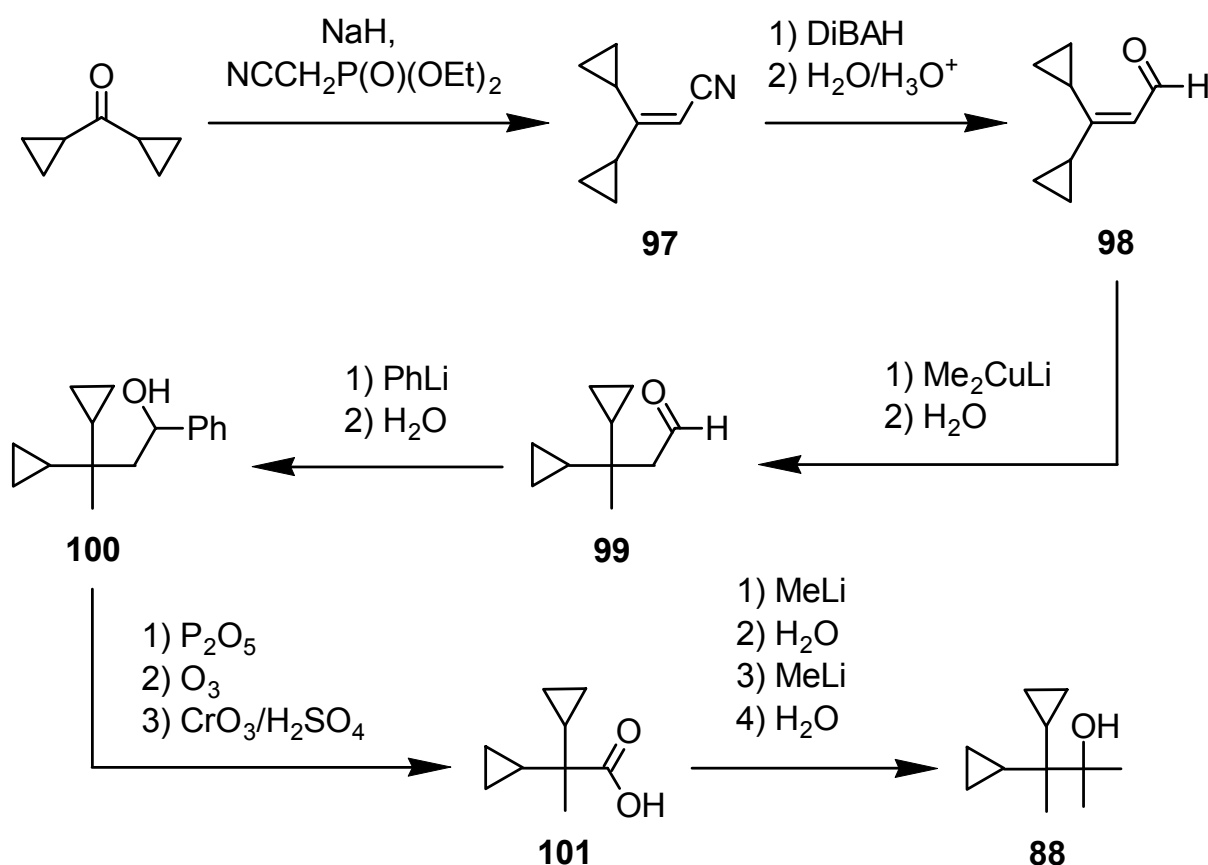


Schema 30

Im ersten Reaktionsschritt wurden zwei Äquivalente Dicyclopropylketon in einer McMurry-Kupplung gemäß Lit. [49] zu 1,1',1'',1'''-Ethen-1,1,2,2-tetracyclopropan (**91**) umgesetzt. Epoxidierung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) zu Verbindung **92**, gefolgt von säurekatalysierter Wagner-Meerwein-Umlagerung, ergab gemäß Lit. [50] 1,2,2,2-Tetracyclopropylethanon (**93**). Umsetzung von **93** mit Methyllithium und anschließende wässrige Aufarbeitung ergaben **94**, das allerdings nicht gereinigt wurde, da bei dieser Synthese sehr schwer abtrennbare Nebenprodukte anfielen. Durch Reaktion des Rohprodukts mit Phosphortribromid wurde 1,1',1''-(5-Brom-2-methylpent-2-en-1,1,1-triyl)tricyclopropan (**95**) in 70%iger Ausbeute (bezogen auf **93**) erhalten. Die anschließende Ozonolyse ergab 1,1,1-Tricyclopropylpropan-2-on (**96**) (Ausbeute 41%), welches durch Reaktion mit Methyllithium gefolgt von wässriger Aufarbeitung in 60%iger Ausbeute die Zielverbindung **87** ergab.

5.1.2 Darstellung von 3,3-Dicyclopropyl-2-methylbutan-2-ol (**88**)

Die Synthese von **87** ist wegen des ersten Umlagerungsschritts (**92**→**93**) nicht auf 3,3-Dicyclopropyl-2-methylbutan-2-ol (**88**) übertragbar, weshalb eine völlig andere Syntheseroute verfolgt wurde. Ausgehend von Dicyclopropylketon wurde **88** zunächst gemäß Schema 31 in einer sechsstufigen Synthese dargestellt.

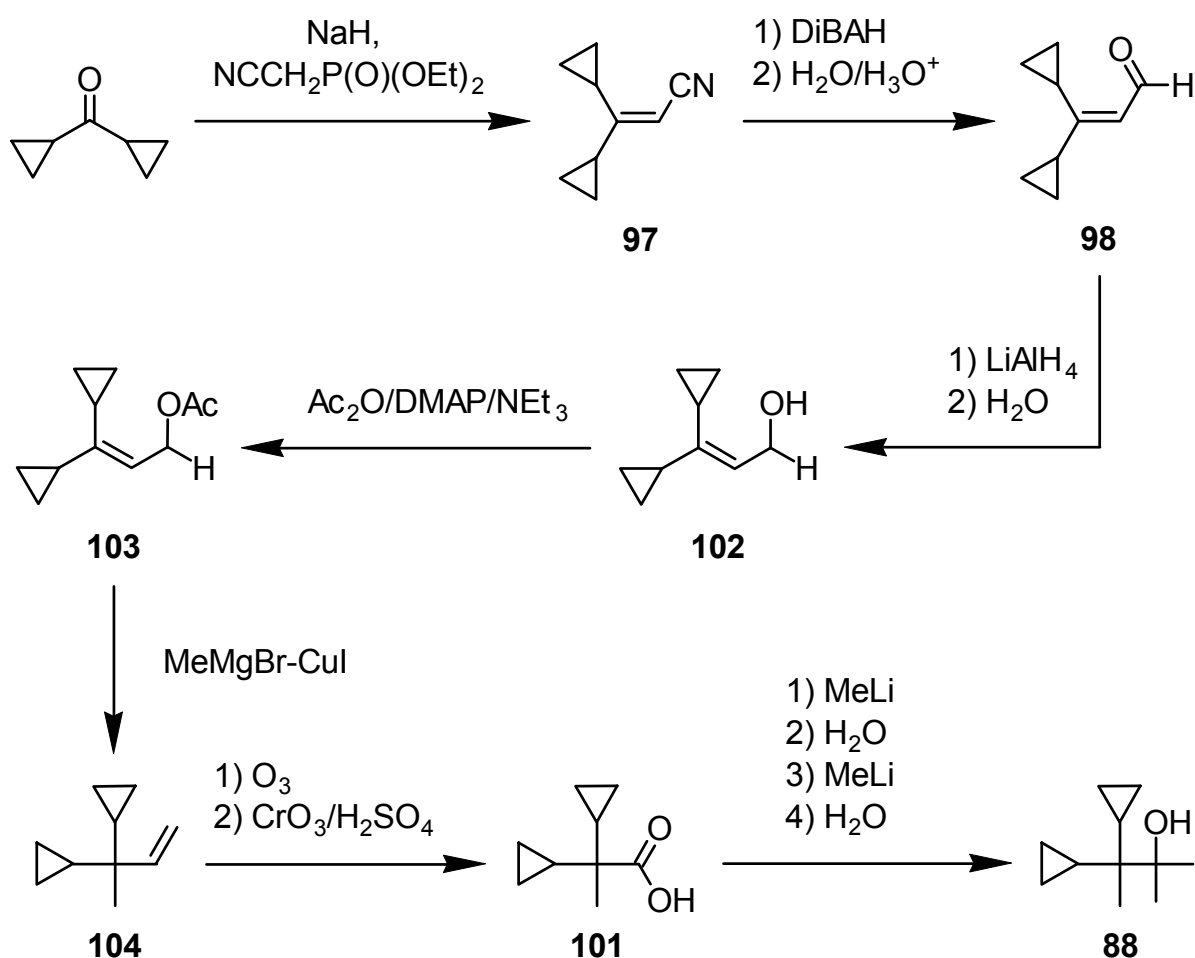


Schema 31

Umsetzung von Dicyclopropylketon in einer Wittig-Horner-Emmons-Reaktion mit Natriumhydrid und Cyanomethylphosphonsäurediethylester lieferte das Nitril **97** gemäß Lit. [51]. Dessen Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DiBAH) und nachfolgende wässrige Aufarbeitung ergaben 3,3-Dicyclopropyl-propenal (**98**) in 70%iger Ausbeute, welches mit einer Mischung aus Methyllithium und Kupfer(I)iodid in 3,3-Dicyclopropyl-butyraldehyd (**99**) überführt wurde (Ausbeute 48%). Umsetzung von **99** mit Phenyllithium und nachfolgende wässrige Aufarbeitung ergaben 3,3-Dicyclopropyl-1-phenylbutan-1-ol (**100**). Verbindung **100** wurde anschließend mit Phosphorpentoxid dehydratisiert und das resultierende Rohprodukt in einer Ozonolyse mit anschließender oxidativer Aufarbeitung mit Jones-Reagenz (dargestellt

aus Chrom(VI)oxid und konzentrierter Schwefelsäure)^[52] zu 2,2-Dicyclopropyl-propionsäure (**101**) umgesetzt. Verbindung **101** wurde als Rohprodukt mit Methyllithium umgesetzt. Das nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde erneut mit Methyllithium umgesetzt und ergab so nach wässriger Aufarbeitung die Zielverbindung **88**. Die Ketonzwischenstufe nach der ersten Reaktion mit Methyllithium wurde nicht gereinigt, da bereits ein geringer Prozentsatz an **88** gebildet worden war (GC-Kontrolle). Da die Ausbeute über die letzten vier Stufen nur 3% betrug, wurde nach einer alternativen Synthesemethode gesucht.

Der Syntheseweg hätte durch direkte Reaktion des Nitrils **97** mit einer Mischung aus Methyllithium und Kupfer(I)iodid verkürzt werden können. Leider erfolgte dabei keine Reaktion. Auch Versuche, die Reaktivität des Cuprats mit Bortrifluorid zu erhöhen,^[53] scheiterten. In einer Bamford-Stevens-Reaktion hätte der Aldehyd **98** über das korrespondierende Tosylhydrazon direkt zu dem Alken **104** reduziert werden können. Leider war auch hier keine Reaktion zu beobachten. Letztendlich wurde die Reaktion optimiert, indem die 1,4-Addition des Cuprats an den Aldehyd **98** durch eine 1,3-Substitution ersetzt wurde.



Schema 32

Die neue Syntheseroute startete gemäß Schema 32 wie gehabt mit der Synthese des Aldehyds **98**, welcher anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid in 87%iger Ausbeute zu 3,3-Dicyclopropylprop-2-en-1-ol (**102**) reduziert wurde. Dessen Funktionalisierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Triethylamin und mit katalytischen Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) ergab 3,3-Dicyclopropylallylacetat (**103**) in 77%iger Ausbeute. Die Umsetzung von **103** mit einer Mischung aus Methylmagnesiumbromid und Kupfer(I)iodid lieferte But-3-ene-2,2-diyldicyclopropan (**104**) (Ausbeute 35%). Durch dessen Ozonolyse und anschließende oxidative Aufarbeitung mit Jones-Reagenz (dargestellt aus Chrom(VI)oxid und konzentrierter Schwefelsäure^[52]) wurde die Carbonsäure **101** dargestellt, die als Rohprodukt analog zur ersten Synthese mit Methyllithium zu der Zielverbindung **88** umgesetzt wurde. Mit einer Ausbeute von 17% über die letzten drei Stufen wurde die Ausbeute der ersten Syntheseroute deutlich übertroffen.

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **98** konnten direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten auch von **101** direkt aus der Synthese erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstrukturen von **98** und **101** im Kristall sind in den Abbildungen 7 bzw. 8 gezeigt.

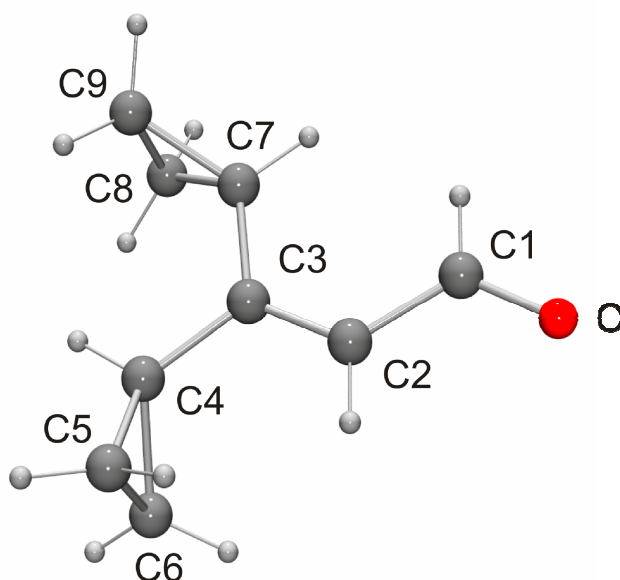


Abb. 7. Molekülstruktur von **98** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O–C1 1.2270(13), C2–C3 1.3579(13), C7–C9 1.5200(14), C7–C8 1.5233(14), C8–C9 1.4955(19). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O–C1–C2 122.95(10), C3–C7–C9 121.00(9), C4–C5–C6 60.64(8).

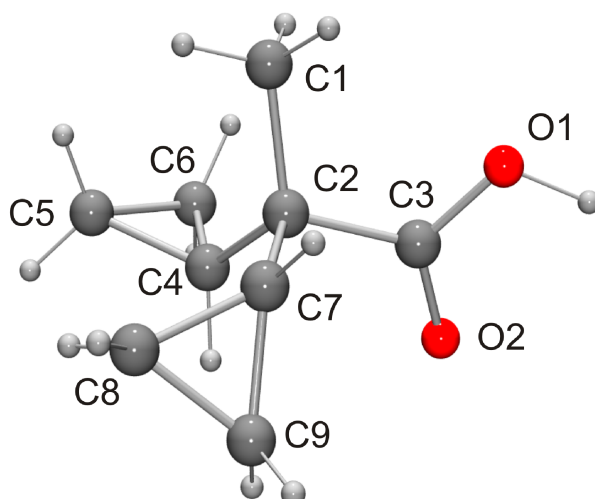


Abb. 8. Molekülstruktur von **101** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O1–C3 1.2919(16), O2–C3 1.2439(15), C2–C4 1.5230(18), C4–C5 1.5085(19), C5–C6 1.505(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O1–C3–O2 122.20(12), C4–C2–C7 112.01(11).

5.2 Olfaktorische Charakterisierung

Mit der Synthese von Verbindungen **87** und **88** sollte untersucht werden, inwiefern eine Substitution des Silicium-Atoms in den Vorbildern **39** und **38** durch ein Kohlenstoff-Atom den Geruch bezüglich Qualität und Schwellenwert beeinflusst.

Tabelle 5. Olfaktorische Eigenschaften von **87** und **88**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert ^[a]
87	Holzige-patchouliartige Gerüche von agrestischer, borneolartiger Tonalität mit grün-moosigen und warmen, holzig-ambraartigen Facetten.	0.33
88	Holzige-patchouliartige Gerüche von grün-erdiger und wurzeliger Tonalität mit nassen, moosigen, etwas agrestischen und borneolartigen Facetten.	1.0

[a] [ng l⁻¹ Luft].

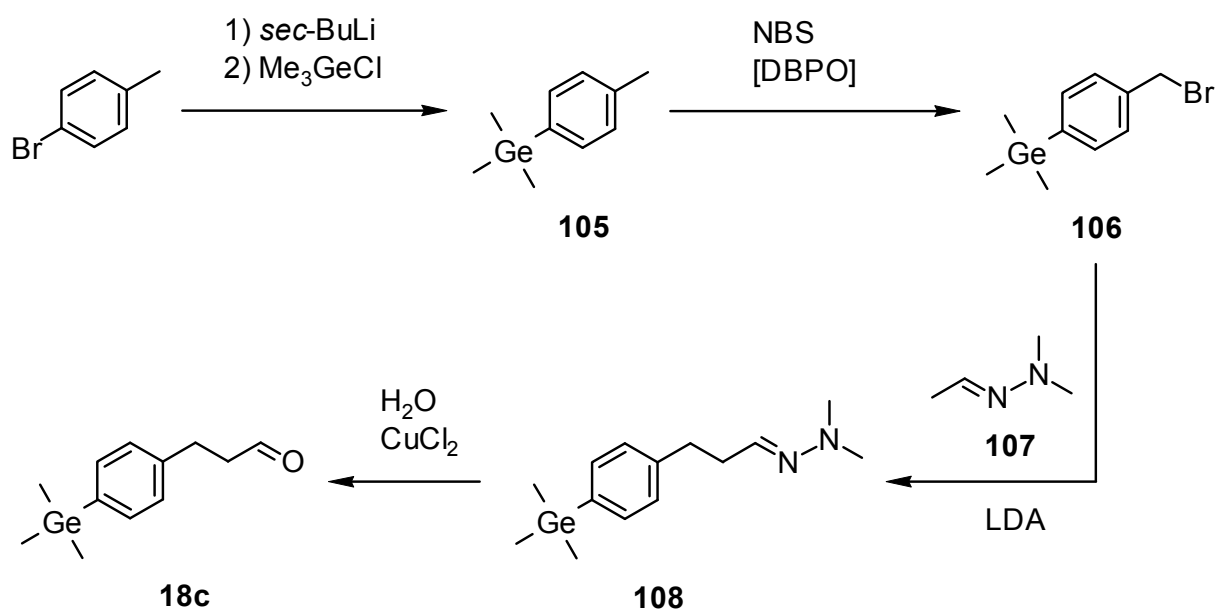
Beide Kohlenstoff-Analoga weisen wie ihre siliciumhaltigen Vorbilder ein patchouliartiges Geruchsprofil mit holziger Betonung auf. Verbindung **87** fehlen die erdigen und caryophylleneartigen Aspekte von **39**. Dafür verfügt es zusätzlich über warme, holzig-ambraartige Facetten. Während **87** den Schwellenwert seines Sila-Analogons mehr als verdoppelt (**87**: 0.33 ng l⁻¹; **39**: 0.14 ng l⁻¹), ist **88** sogar etwas intensiver als das siliciumhaltige Vorbild (**38**: 1.6 ng l⁻¹; **88**: 1.0 ng l⁻¹). Die veränderten Bindungsabstände von **39** und seinem Kohlenstoff-Analogen **87** könnten die unterschiedlichen Eigenschaften dieser beiden Analoga erklären.

Die Kohlenstoff-Analoga erreichen also nicht Geruchsintensität und -qualität ihrer Silicium-Muttersubstanzen und auch die entsprechenden Synthesen sind erheblich aufwändiger als die der Silicium-Verbindungen.

6 Germa-bourgeonal

6.1 Synthese von Germa-bourgeonal (18c)

Analog zu der Synthese von Sila-bourgeonal (**18b**),^[2d] konnte Germa-bourgeonal (**18c**) gemäß Schema 33 ausgehend von 4-Brom-toluol und Chlortrimethylgerman dargestellt werden.

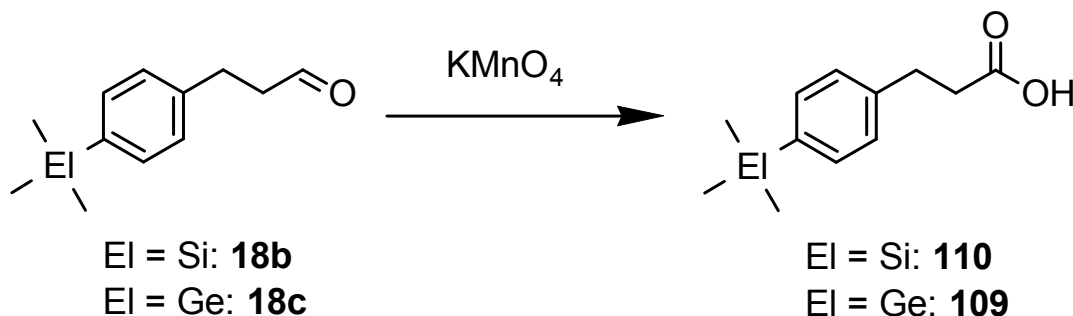


Schema 33

4-Brom-toulol wurde durch einen Halogen-Metall-Austausch mit *sec*-Butyllithium lithiiert und anschließend mit Chlortrimethylgerman gemäß Lit. [54] zu Verbindung **105** umgesetzt. Anschließend wurde **105** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Gegenwart von Dibenzoylperoxid (DBPO) in Anlehnung an Lit. [55] bromiert. Es entstand Verbindung **106**, die in 30%iger Ausbeute isoliert werden konnte und anschließend mit lithiiertem Ethanal-*N,N*-Dimethylhydrazone (**107**) zu dem Hydrazone **108** umgesetzt wurde. Verbindung **107** konnte durch Reaktion von Acetaldehyd und *N,N*-Dimethylhydrazone analog zu Lit. [56] erhalten werden. Verbindung **108** wurde nicht isoliert, sondern direkt zu Germa-bourgeonal (**18c**) durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure und Kupfer(II)chlorid hydrolysiert.

Germa-bourgeonal weist im Vergleich zu Sila-bourgeonal eine erhöhte Tendenz auf, an der Luft zu der korrespondierenden Säure **109** zu oxidieren (nach 2 Tagen Lagerung an Luft, 90% **109** (GC-Kontrolle)).

Verbindung **109** ist ein kristalliner Feststoff, der durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurde. Die entsprechenden Daten sind vor allem deshalb interessant, da auch zu **18c** noch Untersuchungen zu der Bindungsenergie für die Bindung an ein Homologiemodell des hOR17-4-Rezeptors mit dem MOLOC-Algorithmus in Analogie zu den bereits erfolgten Untersuchungen an **18b**^[2d] durchgeführt werden sollen. Um eine bessere Vergleichbarkeit herzustellen, wurde auch das entsprechende Sila-Analogon **110** dargestellt. Sowohl Sila- als auch Germa-bourgeonal (**18b**, **18c**) konnten gemäß Schema 34 mit Kaliumpermanganat zu den korrespondierenden Säuren umgesetzt werden (Ausbeute: **18b**, 69%, **18c**, 61%). Verbindung **110** wurde bereits an anderer Stelle aus dem korrespondierenden Malonsäureester dargestellt.^[57] Dort wurden allerdings keine spektroskopischen Daten angegeben. Da Verbindung **18b** in unserem Arbeitskreis zur Verfügung stand, wurde die oben angegebene Oxidation bevorzugt.



Schema 34

Aus einer Lösung von **109** in *n*-Hexan konnten bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten auch von **110** aus einer Lösung von **110** in *n*-Hexan bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Molekülstrukturen von **109** und **110** im Kristall sind in den Abbildungen 9 bzw. 10 gezeigt.

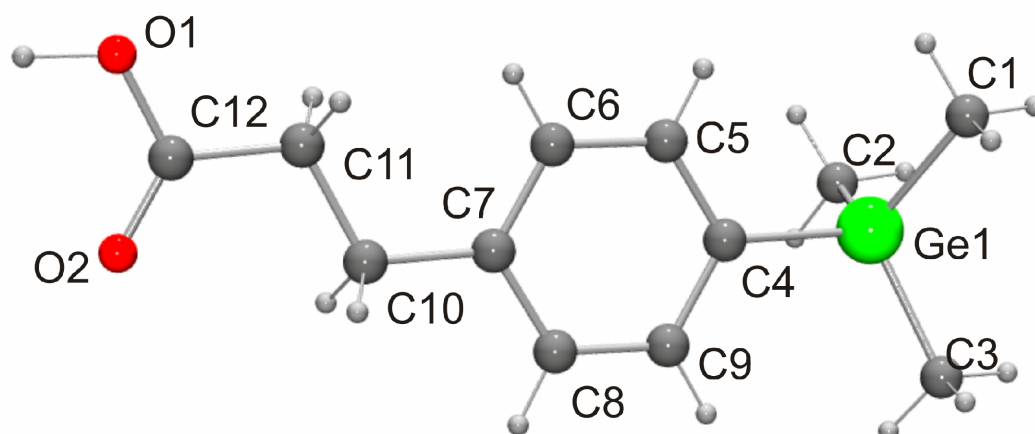


Abb. 9. Molekülstruktur von **109** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ge1–C1 1.9447(19) Ge1–C2 1.950(2), Ge1–C3 1.957(2) Ge1–C4 1.9492(19), O1–C12 1.223(2), O2–C12 1.322(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Ge1–C2 111.77(9), C1–Ge1–C3 109.88(10), C1–Ge1–C4 109.68(9), C2–Ge1–C3 108.69(10), C2–Ge1–C4 109.59(9), C3–Ge1–C4 107.13(9), O1–C12–O2 123.19(19).

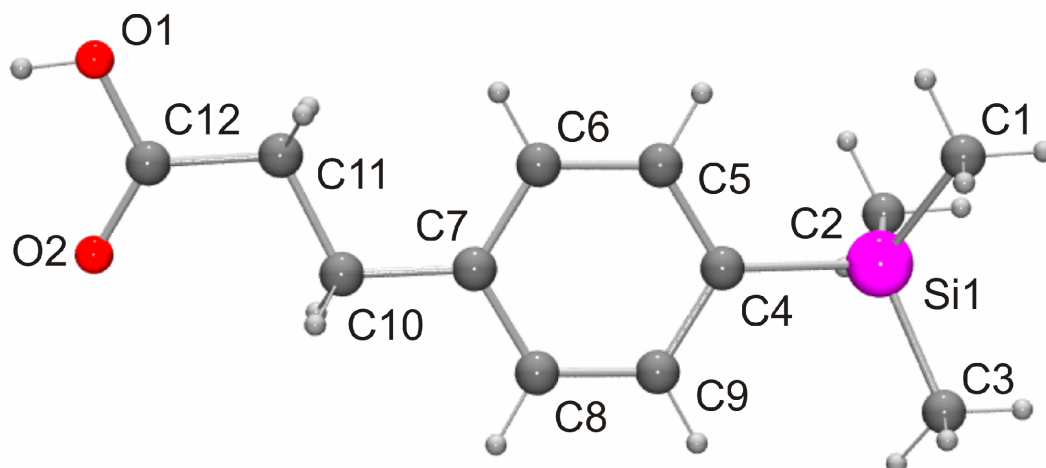


Abb. 10. Molekülstruktur von **110** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Si1–C1 1.8656(9), Si1–C2 1.8722(9), Si1–C3 1.8750(9), Si1–C4 1.8800(8), O1–C12 1.2250(10), O2–C12 1.3219(10). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1–Si1–C2 111.24(4), C1–Si1–C3 109.60(4), C1–Si1–C4 109.87(4), C2–Si1–C3 108.87(4), C2–Si1–C4 109.67(4), C3–Si1–C4 107.52(4), O1–C12–O2 122.84(8).

6.2 Olfaktorische Charakterisierung*

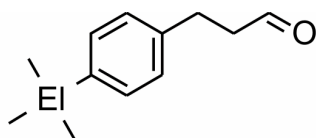
Germa-bourgeonal (**18c**) ist eindeutig der Gruppe der Maiglöckchen-Riechstoffe zuzuordnen. Damit steht es im Gegensatz zu der Reihe der Si- und Ge-Analoga von Majantol (**4a**), bei dessen Germa-Analoga die deutliche Maiglöckchen-Note seiner Leitstruktur **4a** nur noch sehr wenig ausgeprägt ist. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen von Wannagat *et al.*, die die Sila- und Germa-Analoga von Derivaten des Maiglöckchen-Riechstoffs Linalool (**111**) untersuchten und feststellten, dass die Germa-Derivate in mehreren Fällen sogar besonders ästhetische Geruchsprofile aufwiesen.^[3d] Aus Vergleichsgründen sollen an dieser Stelle die Ergebnisse der olfaktorischen Charakterisierung von **18a** und **18b** mit einbezogen werden.^[2d]

Tabelle 6. Olfaktorische Eigenschaften von **18a–18c**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert ^[a]
18a	Sehr starke und diffuse, wässrig-blumige Maiglöckchen-Note mit grün-aldehydigem Charakter und Anklängen an Melone und Hyazinthen.	0.16
18b	Blumige, grün-aldehydige, frisch-wässrige Maiglöckchen-Note, die weicher und weniger grün-aldehydig ist als die von Bourgeonal sowie – bezogen auf die blumige Note – zwischen Lilial und Bourgeonal steht.	0.55
18c	Schöne, blumige Maiglöckchen-Note, die an Lyral erinnert und von Facetten nach Heliotrop und Flieder sowie einer leichten Anis-Nuance begleitet wird.	1.1

[a] [ng l⁻¹ Luft].

* Die olfaktorische Charakterisierung der Substanzen erfolgten durch Dr. P. Kraft, A. E. Alchenberger und D. Lelievre, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz. Die Bestimmung der Geruchsschwellenwerte erfolgte durch Dr. P. Kraft und K. Grman, Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, Schweiz.

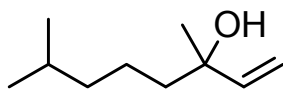


El = C: Bourgeonal (**18a**)

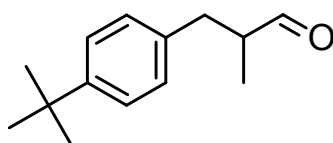
El = Si: Sila-bourgeonal (**18b**)

El = Ge: Germa-bourgeonal (**18c**)

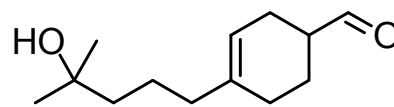
Im Fall von Germa-bourgeonal (**18c**) setzt sich der Trend fort, der bereits bei der Charakterisierung von Sila-bourgeonal zu erkennen war: Die grün-aldehydige Note von **18a** war bei **18b** nur noch schwach zu erkennen und ist bei **18c** gar nicht mehr wahrnehmbar. Der Schwellenwert ist weiter gestiegen. Ein Trend, der auch bei früheren Untersuchungen zu den Si- und Ge-Analoga von Riechstoffen zu erkennen war. Der Geruch von **18c** erinnert überdies an Lyral (**113**, blumig, maiglöckchenartig, aldehydig).



Linalool (**111**)



Lilial (**112**)

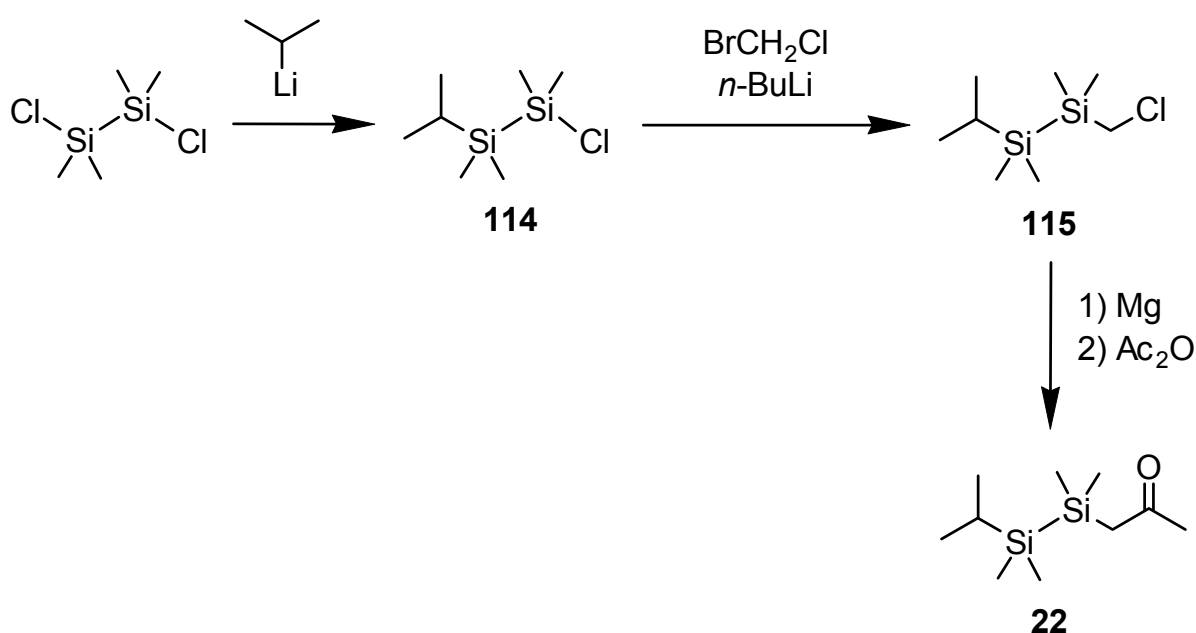


Lyral (**113**)

7 Disila-Derivate holziger acyclischer Riechstoffe

7.1 Beiträge zu Synthese und Reinigung von Verbindung 22

Ausgehend von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan wurde 4,5-Disila-4,4,5,5,6-pentamethyl-heptan-2-on (**22**) gemäß Schema 35 in einer dreistufigen Synthese dargestellt, allerdings konnte es nicht vollständig gereinigt werden.

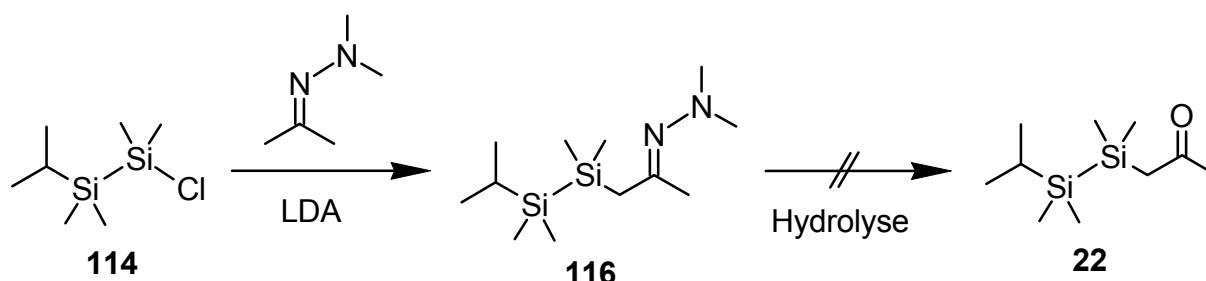


Schema 35

Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan mit Isopropyllithium ergab 1-Chlor-2-isopropyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**114**) in 67%iger Ausbeute. Die anschließende Chloromethylierung mit Chlormethylolithium (dargestellt in Anlehnung an Lit. [58] durch Reaktion von n -Butyllithium mit Bromchlormethan) führte zu 1-Chlormethyl-2-isopropyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**115**) (Ausbeute 56%), welches mit Magnesium zu der entsprechenden Grignard-Verbindung reagierte, dessen anschließende Reaktion mit Essigsäureanhydrid die Zielverbindung **22** ergab. Die Identität von **22** wurde mittels GC/MS- und NMR-Studien bestätigt, jedoch konnte die Verbindung nicht über einen Reinheitsgrad von 83% (GC) gereinigt werden. Das Disilan **22** erwies sich, wie andere Silane mit β -Keto-Funktion, die bereits in unserem Arbeitskreis dargestellt worden waren (**19b**, **19c**),^[2f,24,25] als nicht beständig gegen-

über den Bedingungen der Säulenchromatographie an Kieselgel und Aluminiumoxid. Bei dieser Synthese bildete sich eine Vielzahl leicht- und schwerflüchtiger Nebenprodukte, die auch destillativ nicht abgetrennt werden konnten. Der Einsatz von Dimethylacetamid als C-Nukleophil anstelle von Essigsäureanhydrid führte nicht zur Bildung des gewünschten Produkts.

Versuche, die Syntheseroute gemäß Schema 36 über das Hydrazon **116** zu führen und in der anschließenden Hydrolyse eine Umsetzung zu erreichen, bei der weniger Nebenprodukte anfallen, scheiterten ebenfalls. Auch unter verschiedenen Hydrolyse-Bedingungen konnte Produkt **22** nicht nachgewiesen werden, sondern nur Zersetzungsprodukte.



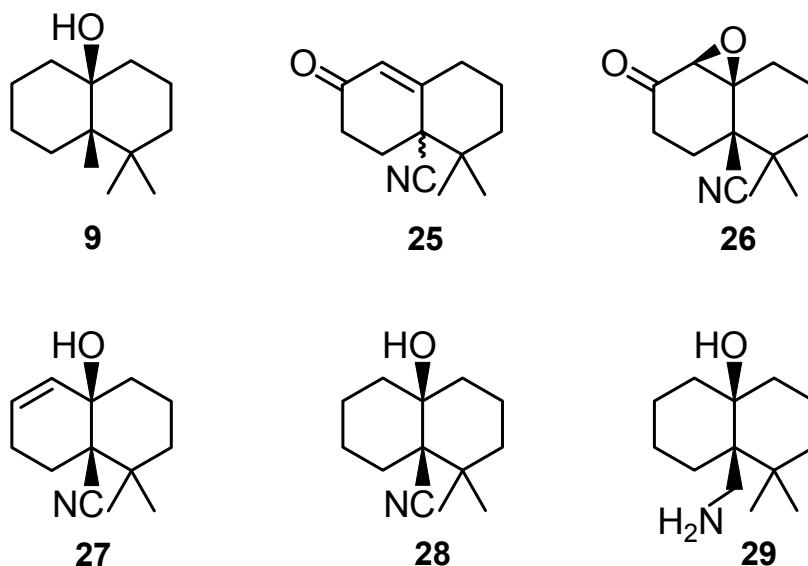
Schema 36

Die bereits an Verbindung **21** festgestellte Labilität gegenüber Temperaturerhöhung über 30 °C^[2f] verstärkte sich bei **22**, das bereits nach wenigern Stunden Lagerung bei 20 °C Zersetzungsprodukte zeigte. Diese Eigenschaft erschwerte die Reinigung und macht **22** überdies für den Einsatz als Riechstoff ungeeignet. Aus diesen Gründen wurde die Synthese von **22** und des Derivats **23** im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr weiter verfolgt.

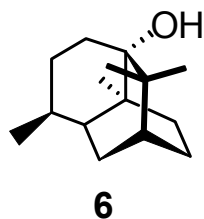
8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in Fortführung der Forschung unserer Arbeitsgruppe im Bereich der C/Si-Bioisosterie auf der Suche nach neuen Patchouli-Riechstoffen eine Reihe von neuartigen siliciumhaltigen Riechstoffen dargestellt. Als Vorbild für diese Strukturen diente eine ebenfalls dargestellte Überlagerungsstruktur von einem kürzlich gefundenen spirocyclischen Patchouli-Riechstoff und dem natürlichen Riechstoff (-)-Patchoulol. Darüber hinaus wurden von den beiden aus dieser Reihe besten Verbindungen auch die bis dato unbekanntenen Carba-Analoga synthetisiert. Die vorliegende Arbeit beschreibt außerdem die Synthese eines Germa-Analogons des Maiglöckchen-Riechstoffs Bourgeonal sowie die Versuche zur Synthese des Disila-Analogons eines bekannten holzigen Riechstoffs. Die entsprechenden Zielverbindungen sowie alle isolierten Zwischenstufen wurden durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) und Elementaranalysen charakterisiert. In einigen Fällen erfolgte zusätzlich eine strukturelle Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

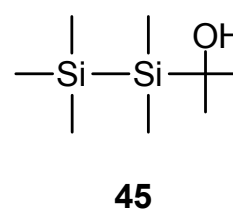
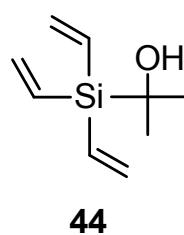
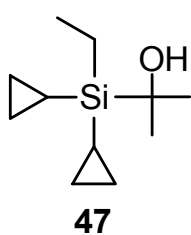
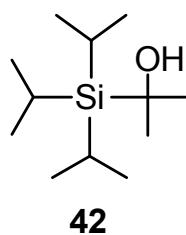
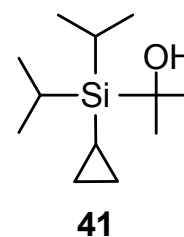
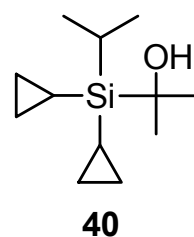
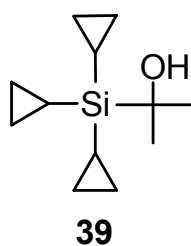
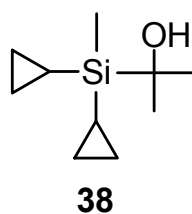
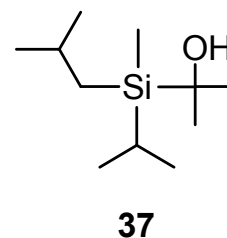
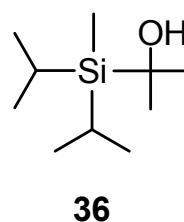
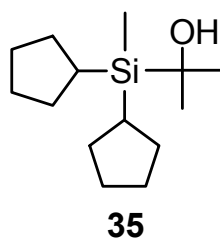
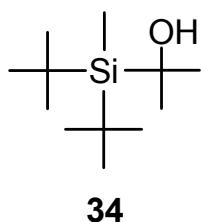
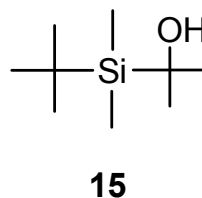
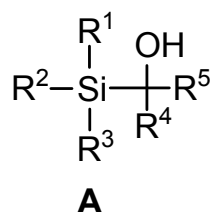
Im Zusammenhang mit der Synthese des potentiellen Patchouli-Riechstoffs **9** wurden die Vorstufen **25–29** erstmalig dargestellt und charakterisiert. Die Substanzen wurden als Racemate isoliert. Es wurden lediglich die Enantiomerenpaare mit *cis*-ständigen Brückenkopfsubstituenten dargestellt, da der Epoxidierungsschritt von **25** nach **26** stereoselektiv verlief. Dieser Befund wurde durch NMR- und Kristallstrukturdaten bestätigt. Höchstwahrscheinlich dirigierte die Nitril-Funktion durch einen Nachbargruppeneffekt das angreifende Hydroperoxid-Ion in *cis*-Position. Die Verbindungen **26** und **29** wurden durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



Verbindung **9** besitzt einen holzigen, grün-moosigen Geruch mit kampferartiger Nebennote und einer Patchouli-Nuance. Es zeigt also zwei der drei Hauptgeruchsrichtungen von (-)-Patchoulol (**6**).

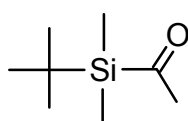
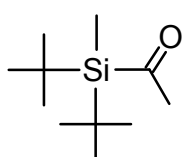
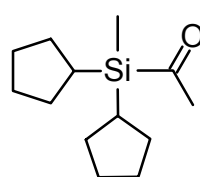
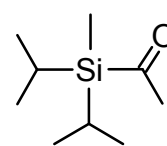
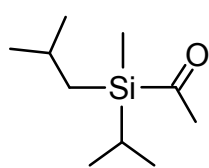
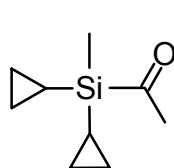
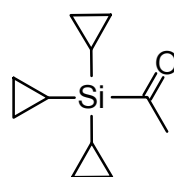
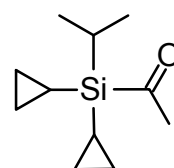
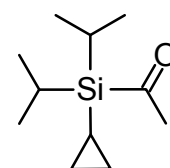
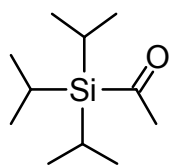
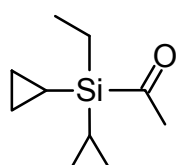
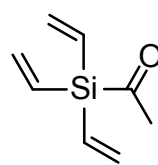
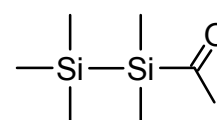


Des Weiteren wurde ein sila-substituiertes *seco*-Derivat von **9** und eine Reihe weiterer Derivate vom Typ **A** dargestellt. Zunächst wurden die Reste R^1 – R^3 variiert und die folgenden Silane, die alle eine 1-Hydroxy-1-methylethyl-Gruppe gemeinsam haben, dargestellt.



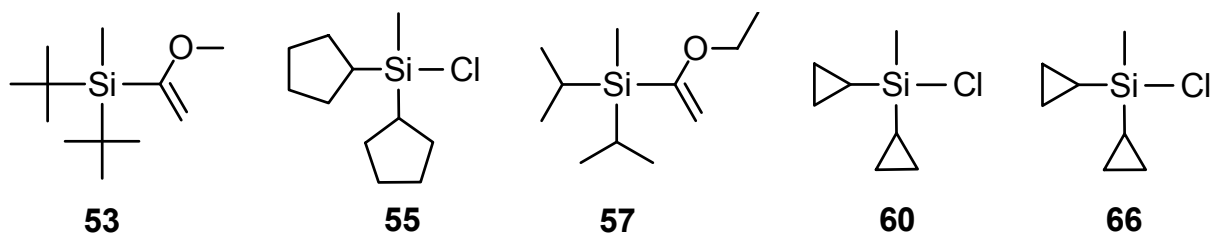
Bei der olfaktorischen Charakterisierung fiel schon die erste der synthetisierten Verbindungen (**15**) durch einen sehr niedrigen Schwellenwert und durch Patchouli-Aspekte im Geruchsprofil positiv auf. Während die Verbindungen **34**, **35** und **37** nur wenig Patchouli-Charakter aufweisen, sind **36**, **38** und **39** sehr vielversprechende Patchouli-Riechstoffe. Mit einem Schwellenwert von 0.14 ng l^{-1} ist Verbindung **39** erheblich intensiver als die natürliche Leitstruktur (–)-Patchoulol (**6**). Überdies verfügt sie über ein sehr ansprechendes Duftprofil mit Patchouli als Hauptnote, was sie zu der besten Substanz dieser Untersuchung macht. Die strukturell nahe verwandte Verbindung **40** konnte an diesen Erfolg anknüpfen, **41–44** zeigen hingegen weniger ausgeprägten Patchouli-Charakter. Verbindung **45** weist in ihrem Geruchsprofil interessanter Weise kaum Übereinstimmung mit **15** auf.

Die oben genannten Verbindungen vom Typ A gehen aus einer entsprechenden Acetylsilanvorstufe (**33**, **54**, **56**, **58**, **59**, **61–65** und **67–69**) hervor, wobei **54**, **56**, **58**, **59**, **61–64** und **67–69** erstmalig hergestellt wurden und die bekannten Synthesen von **33** und **65** modifiziert wurden. Die Verbindungen **54**, **38**, **61** und **67** wurden überdies olfaktorisch charakterisiert.

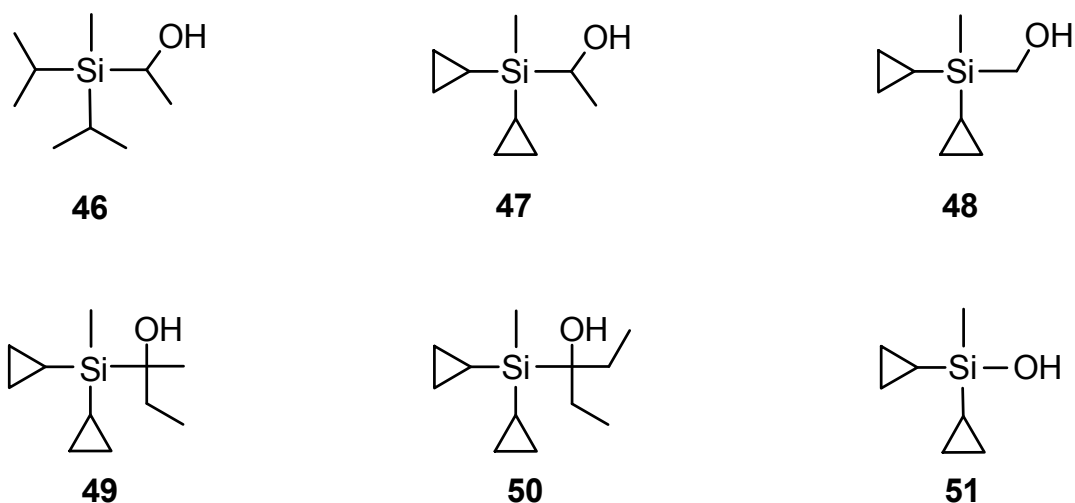
**33****54****56****58****59****61****62****63****64****65****67****68****69**

Die olfaktorischen Eigenschaften der untersuchten Acetylsilane waren wenig vielversprechend. Neben vornehmlich holzigen Geruchsprofilen ohne Patchouli-Charakter wiesen sie überdies relativ hohe Schwellenwerte auf.

Im Verlauf dieser Synthesen wurden außerdem die Zwischenstufen **53**, **55**, **57**, **60** und **66** erstmalig dargestellt und charakterisiert.

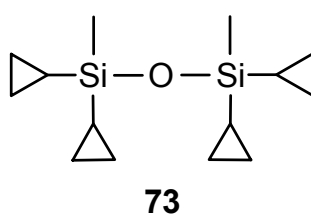
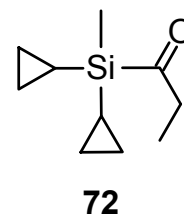
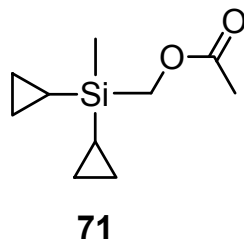
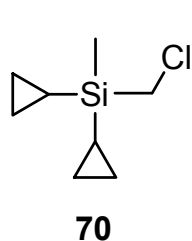


Im Fall der Verbindungen **34–45** wurden nur die Reste am Silicium-Zentrum variiert. Mit den Verbindungen **46–51** sollte auch der Einfluss verschiedener Alkylsubstituenten in direkter Nachbarschaft zu der Hydroxy-Funktion untersucht werden.

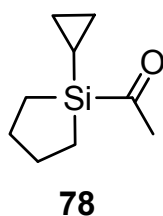
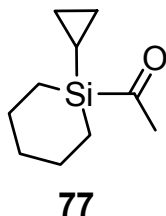
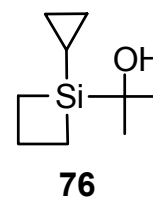
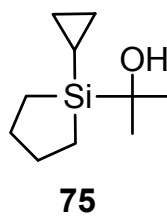
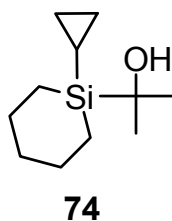


Während die Verkleinerung des sterischen Anspruchs an der Hydroxyl-Gruppe in den Verbindungen **46–48** das Geruchsprofil der Verbindungen in holzige Richtung verschiebt, bewirkt die Aufweitung in **49** und **50** eine Verschiebung zur erdigen Seite des Geruchs. Das Silanol **51** wies keinerlei Patchouli-Charakter auf. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine geminale Dimethyl-Gruppe in dieser Position das Geruchsprofil am besten auf Patchouli ausbalanciert.

Im Zusammenhang mit den Synthesen von **47**, **50** und **51** wurden auch die Zwischenstufen **70–72** sowie das Disiloxan **73** erstmalig synthetisiert.

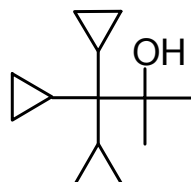
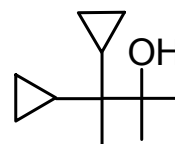


Neben Verbindungen des Typs **A** wurden auch die zwei silacyclischen Verbindungen **74** und **75** sowie deren Vorstufen **77** und **78** dargestellt. Versuche, auch das Silacyclobutanderivat **76** zu synthetisieren, scheiterten wahrscheinlich an der auch schon vorher in unserem Arbeitskreis beobachteten charakteristischen Reaktivität der Silacyclobutan-Einheit.

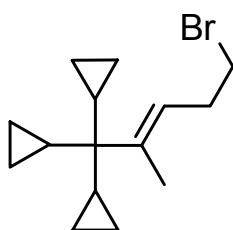
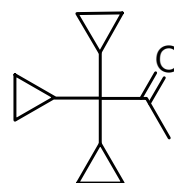
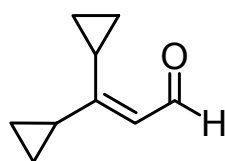
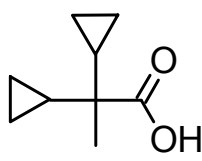
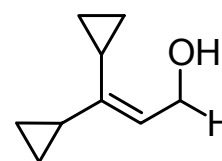
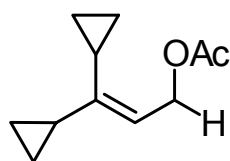
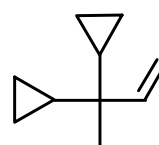


Bei der olfaktorischen Untersuchung von **74** und **75** ergab sich bei beiden Verbindungen ein erdiges, holziges und borneolartiges Geruchsprofil mit Patchouli-Beiklang.

Von den beiden in Bezug auf Geruch und Schwellenwert besten Silicium-Verbindungen dieser Untersuchung (**38** und **39**) wurden die entsprechenden Kohlenstoff-Analoga **87** und **88** synthetisiert.

**87****88**

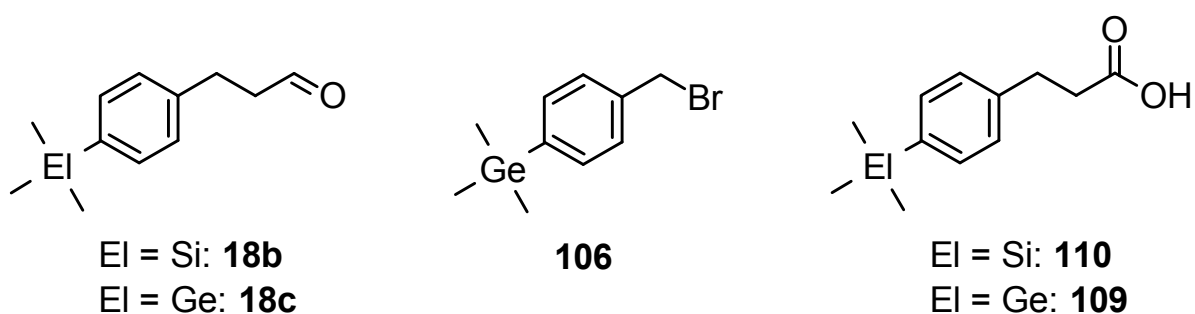
Im Zusammenhang mit den Synthesen von **87** und **88** wurden auch die Vorstufen **95**, **96**, **98** und **101–104** erstmalig dargestellt. Die Verbindungen **98** und **101** konnten zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

**95****96****98****101****102****103****104**

Sowohl **87** als auch **88** weisen Geruchsprofile auf, die denen ihrer siliciumhaltigen Vorbilder stark ähneln. Während **87** schwächer ist als sein Sila-Analogon, ist **88** sogar etwas stärker als sein siliciumhaltiges Vorbild. Allerdings sind die Synthesen der Kohlenstoff-Analoga erheblich aufwändiger als die der Silicium-Verbindungen.

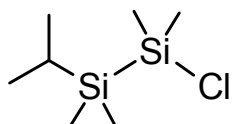
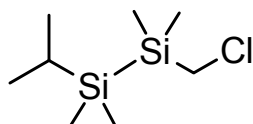
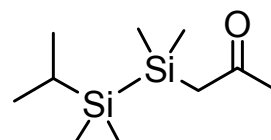
Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass von allen untersuchten Substanzen vom Typ **A** und **B** sowie den beiden Kohlenstoff-Analoga **87** und **88** die Silicium-Verbindung **39** den gesetzten Zielen am besten entspricht. In ihr sind hervorragende Geruchseigenschaften mit einer kurzen und einfachen Synthese kombiniert und somit die Voraussetzungen für eine kommerzielle Nutzung erfüllt. Bemerkenswerter Weise können hier die Carba-Analoga weder bezogen auf die Geruchsintensität noch bezüglich synthetischer Zugänglichkeit mit den siliciumhaltigen Vorbildern mithalten. Dies ist ein sehr schönes Beispiel für die Vorteile, die sich aus der silicium-organischen Chemie für das Design und die Synthese neuartiger Riechstoffe ergeben können.

Des Weiteren wurden das Germa-Analogon **18c** des Maiglöckchen-Riechstoffs Bourgeonal (**18a**) und die Zwischenstufe **106** erstmalig synthetisiert. Verbindung **18c** besitzt eine schöne, blumige Maiglöckchennote, die an Lylal erinnert und von Facetten von Heliotrop und Flieder und einer leichten Anis-Nuance begleitet wird.



Die Säure **109** konnte aus der Vorstufe **18c** synthetisiert werden und zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Verbindung **110** wurde analog zu **109** aus ihrer Aldehyd-Vorstufe (**18b**) synthetisiert und damit auf einem neuen Syntheseweg dargestellt. Sie wurde ebenfalls zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

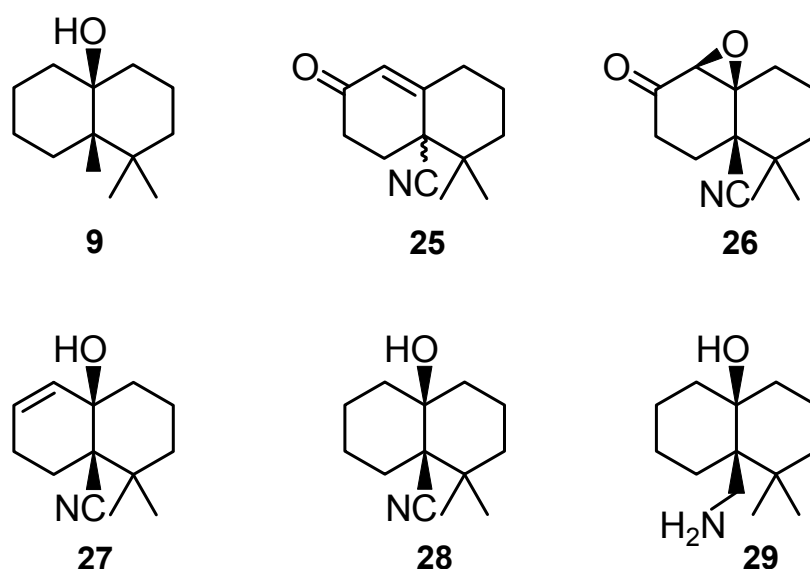
Im Rahmen der Untersuchungen zu acyclischen holzigen Riechstoffen mit Disilan-Gerüst konnte Zielverbindung **22** zwar hergestellt, allerdings trotz umfangreicher Versuche nicht ausreichend gereinigt werden. Die Schwierigkeiten in der Synthese und Charakterisierung wurden vor allem durch die Instabilität von **22** verursacht, das bereits bei 20 °C Zersetzung zeigte. Im Zusammenhang mit der Synthese von **22** konnten allerdings die Zwischenstufen **114** und **115** erstmalig dargestellt und charakterisiert werden.

**114****115****22**

9 Summary

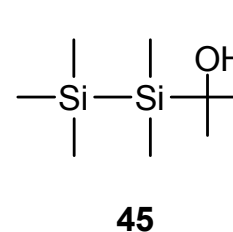
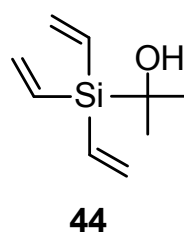
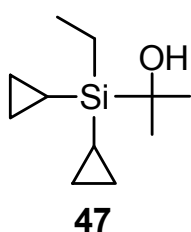
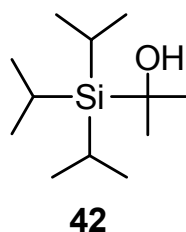
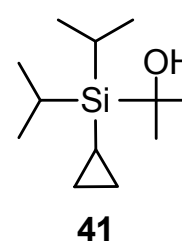
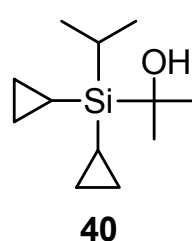
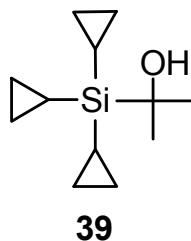
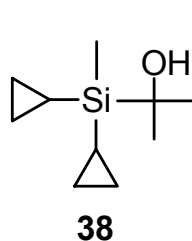
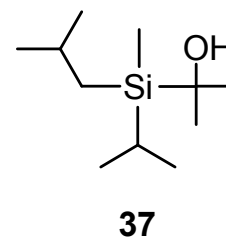
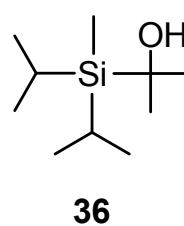
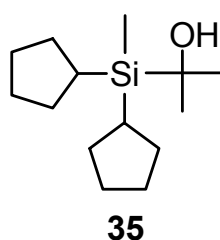
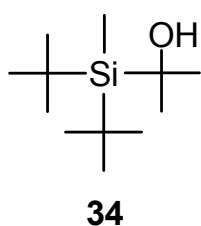
This work describes the synthesis of novel silicon containing patchouli odorants that derive from a *cis*-decalol intersection structure of a recently found spirocyclic patchouli odorant, also reported within, and the natural compound responsible for the smell of patchouli, (–)-patchoulol. In addition, the hitherto unknown carbon analogues of the two best silicon containing patchouli odorants were prepared. Furthermore, a germa-analogue of the lily-of-the-valley odorant bourgeonal was synthesized. This thesis also deals with the synthesis of a disila-analogue of non-cyclic woody odorants. All the aforementioned target compounds and their intermediates were characterized by NMR studies (^1H , ^{13}C , ^{29}Si), elemental analyses, and in some cases also by single-crystal X-ray diffraction.

In context with the synthesis of the intersection structure **9**, compounds **25–29** were synthesized. All of them were isolated as racemic mixtures of the enantiomers bearing the bridge-head methyl and hydroxyl group in *cis*-positions. The *trans* isomers were not formed owing to a stereoselective epoxidation step that is likely to be controlled by the nitrile moiety in a *syn* directing neighboring group participation. This stereochemical result was confirmed by NMR studies and single-crystal X-ray analyses of **26** and **29**.



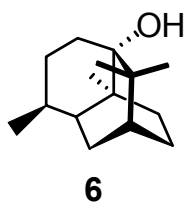
Compound **9** possesses a woody, green-mossy odor with a camphoraceous connotation and a patchouli nuance. Thus, it emanates two of the three main odor characteristics of patchouli oil (woody, earthy, and camphoraceous), however patchouli is not the main odor character.

In the search for new odorants with a patchouli odor, the sila-substituted *seco*-derivative **15** of the bicyclic compound **9** was prepared, followed by the synthesis of a series of derivatives of type **A**. Initially, the silanes **34–45** with varying residues R^1 – R^3 were synthesized.

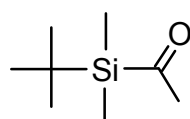
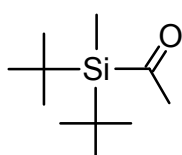
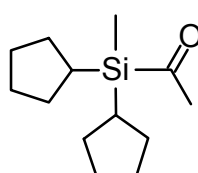
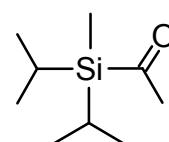
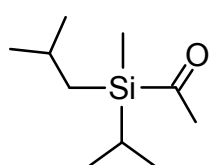
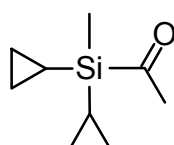
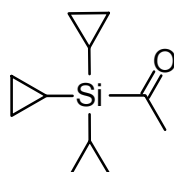
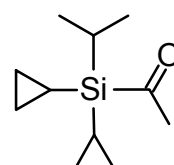
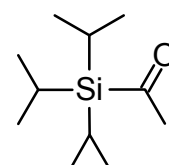
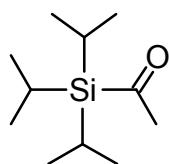
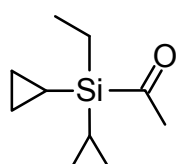
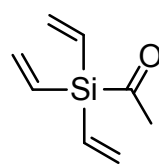
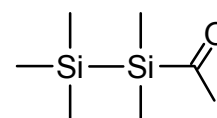


The sila-substituted *seco*-derivative **15** possesses a promising odor profile containing aspects of patchouli along with a low odor threshold (1.0 ng l^{-1}). While compounds **34**, **35**, and **37** display only faint patchouli character, the derivatives **36**, **38**, and **39** exhibit a very clear patchouli odor. With an odor threshold of 0.14 ng l^{-1} , compound **39** is significantly stronger than the natural lead (–)-patchoulol (**6**). In addition, **39** possesses a pronounced patchouli odor profile making it the best patchouli odorant of this series. Only **40** comes close to **39** in terms of patchouli character, whereas **41–42** are more earthy in smell with a less distinct patchouli note. Compounds **43–45** complete the study, exhibiting only faint patchouli aspects in their odor

profiles. Interestingly, compound **45** possesses a completely different odor profile than its monosila-analogue **15**.

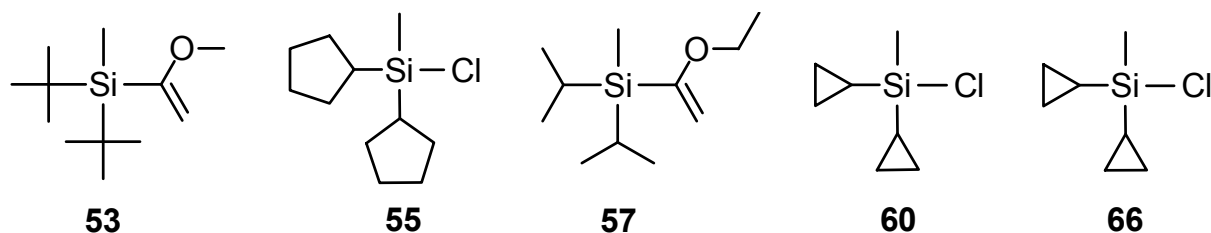


In the syntheses of the aforementioned compounds of the formula type **A**, the intermediate acetylsilanes **54**, **56**, **58**, **59**, **61–64**, and **67–69** were prepared for the first time. Compounds **54**, **38**, **61**, and **67** were also studied for their olfactory properties. The known acetylsilanes **33** and **65** were prepared via modified synthetic pathways.

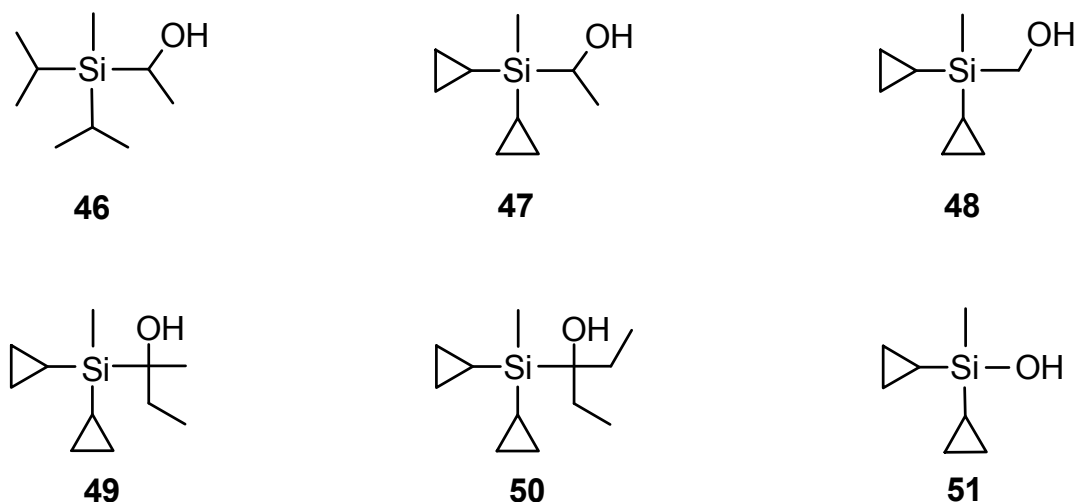
**33****54****56****58****59****61****62****63****64****65****67****68****69**

The acetylsilanes **54**, **38**, **61**, and **67** display mainly woody odor profiles, and only **67** possesses nuances of patchouli. In addition, the odor thresholds of these compounds (25 to 500 ng l^{-1}) are relatively high.

In the course of these syntheses, the novel intermediates **53**, **55**, **57**, **60**, and **66** were also obtained.

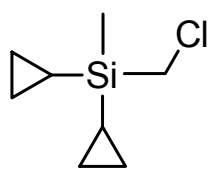
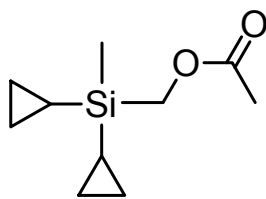
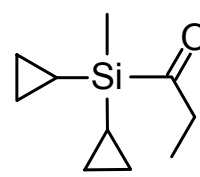
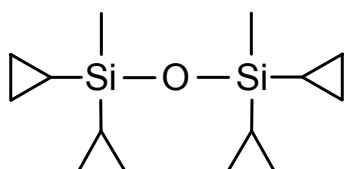


Compounds **34–45** vary in their residues at the silicon center. In order to investigate the effect of different alkyl substituents in direct neighborhood to the alcohol moiety on the odor profile, the derivatives **46–51** were also prepared.

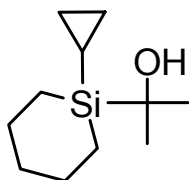
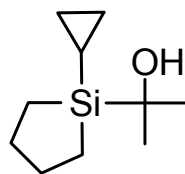
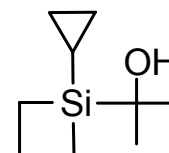
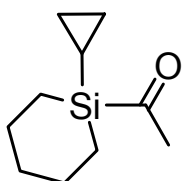
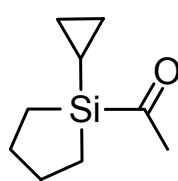


Downsizing the steric demand around the hydroxyl moiety leads to the mainly woody compounds **46–48**, whereas stepwise substitution of the methyl groups by ethyl moieties (\rightarrow **49**, **50**) leads to earthy aspects in the odor profile. The silanol **51** possesses no patchouli character. The results indicate that geminal dimethyl groups in this position balance best the patchouli odor descriptors woody, earthy, and camphoraceous.

In context with the syntheses of **48**, **50**, and **51**, the precursors **70–72** and the disiloxane **73** were also prepared for the first time.

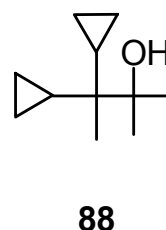
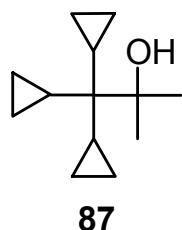
**70****71****72****73**

Besides derivatives of the formula type **A**, the sila-cyclic compounds **74** and **75** of type **B** as well as their precursors **77** and **78** were synthesized for the first time. The synthesis of the silacyclobutane derivative **76** failed, probably due to the characteristic reactivity profile of the silacyclobutane skeleton.

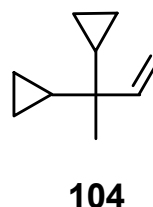
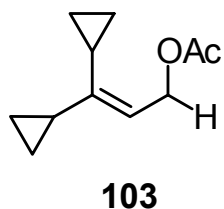
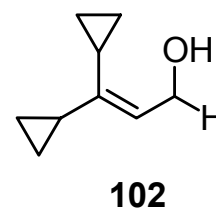
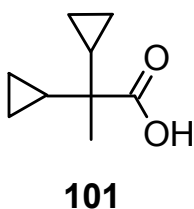
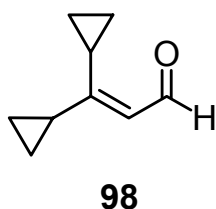
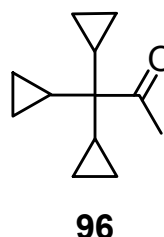
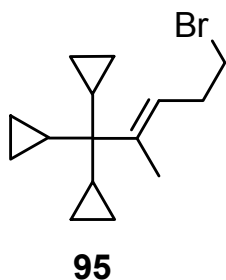
**74****75****76****77****78**

Compounds **74** and **75** display similar, mainly earthy, woody, and borneol-like odor profiles with a patchouli connotation.

Comparing all derivatives of type **A** and **B** investigated in this study, compounds **39** and **38** displayed the best odor characteristics concerning both odor quality and odor strength. Therefore, their novel carbon analogues **87** and **88** were also prepared.



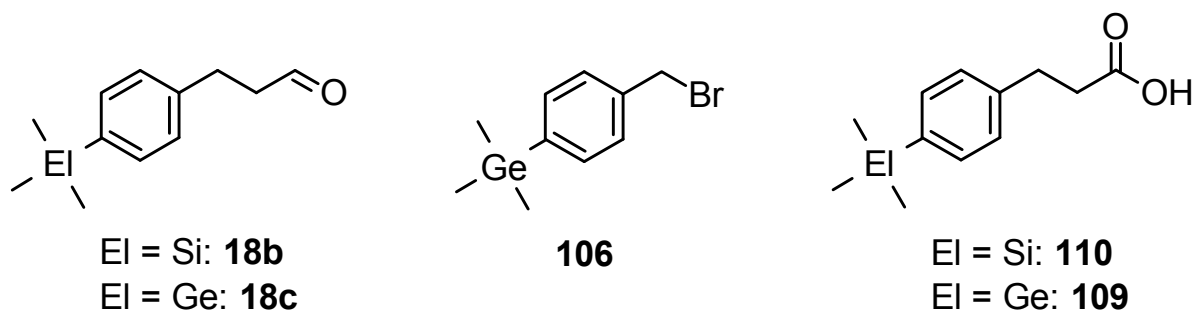
In the course of their syntheses, the intermediates **95**, **96**, **98**, and **101–104** were also synthesized for the first time. Compounds **98** and **101** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.



The carbon compounds **87** and **88** give rise to odor profiles similar to their parent silicon compounds **39** and **38**, respectively. While **87** is weaker than its silicon analogue, the derivative **88** is slightly stronger than its silicon containing counterpart. Nevertheless, the syntheses of the carbon compounds are much more cumbersome than those of their silicon analogues.

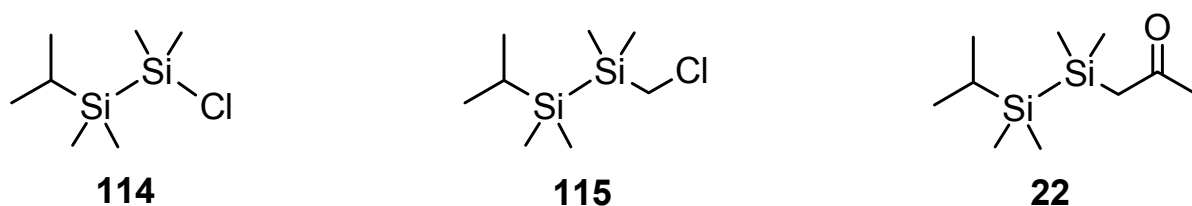
In summary, the tricyclopropyl derivate **39** turned out to be the best patchouli odorant of all the silicon compounds of type **A** and **B** investigated in this work. It combines outstanding olfactory properties with a short and easy synthetic access. Thus, it meets the requirements for commercial use. Remarkably, in this case the carbon analogue can not compete with the silicon-containing counterpart concerning both olfactory properties and synthetic access. This is a very good example for the advantages that can result from the use of silicon in the design and synthesis of new odorants.

Furthermore, the germa-analogue **18c** of the lily-of-the-valley odorant bourgeonal **18a** and its precursor **106** were prepared for the first time. Compound **18c** possesses a nice, floral lily-of-the-valley note reminding lyral, with facets of heliotrop and lilac, accompanied by an anisic nuance.



Oxidation of **18c** leads to compound **109** which was structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. Compound **110** was obtained analogously to **109** by oxidation of the corresponding aldehyde **18b**. Thus, a new synthetic route for the preparation of compound **110** was developed. Compound **110** was also structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

The potential woody odorant **22**, with a Si–Si bond, was synthesized but it could not be purified completely, mainly because of its limited stability at 20 °C. In context with the synthesis of **22** the precursors **114** and **115** were also synthesized for the first time.



10 Experimenteller Teil

10.1 Arbeits- und Messtechnik

10.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Synthesen

Alle Synthesen mit gegenüber Luft und/oder Wasser empfindlichen Reagenzien wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Sicapent (MERCK, Art. 543)/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch wasserfrei erhalten.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Zur Extraktion und zur Säulenchromatographie verwendete Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert, verwendetes Wasser war entionisiert. Das zur Säulenchromatographie verwendete *n*-Hexan wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natriumsulfat lag in der Qualität „reinst“ vor. Alle anderen kommerziellen Chemikalien besaßen „p.a.“-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Dünnschichtchromatographie

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

Säulenchromatographie

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

Kugelrohrdestillationen

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

Ozonolyse

Ozongenerator der Firma Fischer, Typ 500.

10.1.2 Messtechnik

Schmelzpunkte (unkorrigiert)

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

NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Spektroskopie wurden die handelsüblichen Lösungsmittel CDCl_3 und C_6D_6 ohne weitere Reinigung direkt verwendet. 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), Avance-400 (400.1 MHz) und Avance-500 (500.1 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: CDCl_3 (interner Standard CHCl_3 , $\delta = 7.24$), C_6D_6 (interner Standard C_6HD_5 , $\delta = 7.28$); die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente (^1H , ^1H COSY, ^{13}C , ^1H -COSY (HMOC bzw. HMBC)) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Analyse der auftretenden Spinsysteme erfolgte, wenn notwendig, mit Hilfe des Software-Pakets *WIN-DAISY* 4.05 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH.^[59] Die auftretenden ABMN-, AB₆- und AB₃C₃-Spinsysteme wurden nur beispielhaft für jeweils eine repräsentative Verbindung (**38**, **42** und **58**) analysiert.

^{13}C -NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (75.5 MHz), Avance-400 (100.6 MHz) und Avance-500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: CDCl_3 (interner Standard CDCl_3 , $\delta = 77.0$), C_6D_6 (interner Standard C_6D_6 , $\delta = 128.0$); alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen; die Signalzuordnungen der ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch DEPT-135- und ^{13}C , ^1H -Korrelationsexperimente (^{13}C , ^1H -COSY (HMOC bzw. HMBC)), unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Im Fall von Verbindung **9** wurde die Zuordnung überdies durch ein INADEQUATE-Spektrum unterstützt, das an einem NMR-Spektrometer des Typs Bruker DMX-600 mit ^1H , ^{13}C -Kryo-Probenkopf aufgenommen wurde.

^{29}Si -NMR-Spektren: Geräte DRX-300 (59.6 MHz), Avance-400 (79.5 MHz) und Avance-500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C_6D_6 , CDCl_3 (externer

Standard TMS, $\delta = 0.0$); die Messungen wurden ^1H -breitbandenkoppelt durchgeführt; die Signalzuordnungen der ^{29}Si -NMR-Spektren wurden durch $^{29}\text{Si}, ^1\text{H}$ -Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

Gaschromatographie

Gaschromatographen des Typs GC-14A und GC-14B der Firma Shimadzu; Säule (15 m, Innendurchmesser 0.32 mm): Zebron ZB-1 der Firma Phenomenex; Flussrate: 0.67 ml/min; Injektor: Split (30 ml/min), 200 °C, Splitverhältnis 1:10; Detektor: FID, 320 °C; Trägergas: N_2 .

Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

a) Gaschromatograph: Modell MS-8060 der Firma Thermo; Säule (15 m bzw. 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm): Zebron ZB1-Kapillarsäule der Firma Phenomenex; Flussrate: 1.00 ml/min; Injektor: Split (36.6 ml/min), Splitverhältnis 1:25, 220 °C; Trägergas: He – Gaschromatograph: Modell 450 der Firma Varian; Säule (30 m, Innendurchmesser 0.25 mm): FactorFour VF-5ms-Kapillarsäule der Firma Varian; Flussrate: 1.00 ml/min; Injektor: Split (36.6 ml/min), Splitverhältnis 1:40, 220 °C; Trägergas: He.

b) Quadrupol-Massenspektrometer des Typs TRIO-100 der Firma Thermo beziehungsweise Singel-Quadrupol-Massenspektrometer des Typs Varian 320-MS SQ; Elektronenstoßionisation (EI-MS, 70 eV); den m/z -Werten der Molekülonen und der angegebenen ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{16}O , ^{14}N , ^{28}Si , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{74}Ge).

Elementaranalysen

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

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen *

Die Verbindungen **26**, **29**, **98**, **101**, **109** und **110** wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert. Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluorpolyalkylether, ABCR) auf einem Glasfaden montiert und

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

in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Datensammlung erfolgte mit einem Stoe-IPDS-Diffraktometer [98, 101; Graphit-monochromatisierte Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)] bzw. einem Diffraktometer des Typs KAPPA APEX 2 der Firma Bruker-Nonius [26, 29, 109, 110; Montel-Spiegel, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)]. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Programm SHELXS-97^[60]). Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert (SHELXL-97)^[60]. Alle Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Bindungslängen und -winkel, die in den entsprechenden Kapiteln 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 befinden sich im Anhang B.

10.2 Synthesen

(4aR,8aR*)-1,1,8a-Trimethyldecahydronaphthalin-4a-ol (9)*

Eine 2.5 M Lösung von Natriumhydroxid in Wasser (21.0 ml, 52.5 mmol NaOH) wurde in einer Portion unter Rühren bei 40 °C zu einer Lösung von **29** (550 mg, 2.60 mmol) in Methanol (22 ml) gegeben. Anschließend wurde Hydroxylamin-*O*-Sulfonsäure (550 mg, 4.86 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 15 min unter Rückfluss erhitzt und dann auf 40 °C abgekühlt. Die letzten drei Stufen wurden 7 Mal wiederholt. Dann wurden nacheinander Wasser (50 ml) und Diethylether (50 ml) hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 50:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur 80 °C, 0.3 mbar). Ausbeute 200 mg (1.02 mmol, 39%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 34 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.73 (s, 3 H, 1-(CH₃)_a), 0.96 (s, 3 H, 1-(CH₃)_b), 1.16 (s, 3 H, 8a-(CH₃)), 1.10–1.17 (m, 1 H, *H*-2_{eq}), 1.13–1.21 (m, 1 H, *H*-4_{eq}), 1.19–1.26 (m, 1 H, *H*-5_{eq}), 1.30–1.43 (m, 1 H, *H*-6_{eq}), 1.31–1.38 (m, 1 H, *H*-8_{ax}), 1.33–1.40 (m, 1 H, *H*-3_{eq}), 1.37–1.50 (m, 2 H, *H*-7_{ax,eq}), 1.50–1.57 (m, 1 H, *H*-4_{ax}), 1.50–1.59 (m, 1 H, *H*-8_{eq}), 1.51–1.61 (m, 1 H, *H*-2_{ax}), 1.63–1.69 (m, 1 H, *H*-5_{ax}), 1.79–1.88 (m, 1 H, *H*-3_{ax}), 2.00–2.06 (m, 1 H, *H*-4_{ax}), *OH* nicht detektiert. — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 13.4 (8a-CH₃), 18.1 (*C*-6), 21.7 (*C*-3), 23.7 (*C*-7), 26.4 (1-(CH₃)_a), 27.3 (1-(CH₃)_b), 31.0 (*C*-8), 33.9 (*C*-4), 36.7 (*C*-1), 37.3 (*C*-2), 39.2 (*C*-5), 42.2 (*C*-8a), 74.9 (*C*-4a). — EI-MS: *m/z* (%) 196 (5) [M⁺], 82 (100).

C ₁₃ H ₂₄ O (196.3)	Ber.	C 79.53	H 12.32
	Gef.	C 79.62	H 12.67

tert-Butyl(1-hydroxy-1-methylethyl)dimethylsilan (15)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (28.4 ml, 45.4 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **33** (1.44 g, 9.10 mmol) in Tetrahydrofuran (THF) (30 ml) getropft, und die erhaltene Lösung wurde 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 75 ml) extra-

hiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 590 mg (3.38 mmol, 37%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.00$ (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.91 (s, 1 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 1.25 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.7$ (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 17.7 ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 27.7 (3 C, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 29.1 (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 65.7 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.0$. EI-MS: m/z (%) 159 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 73 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}$ (174.4)	Ber.	C 62.00	H 12.72
	Gef.	C 61.90	H 12.67

Germa-bourgeonal (18c)

Isopropylamin (464 mg, 4.59 mmol) wurde in THF (7 ml) vorgelegt, und die Lösung wurde anschließend unter Rühren auf -78 °C gekühlt. Nach der Zugabe von *n*-Butyllithium (1.70 ml, 4.21 mmol *n*-BuLi) zu der gerührten Reaktionsmischung wurde auf 20 °C erwärmt und 10 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf -78 °C gekühlt, und Verbindung **107** (395 mg, 4.59 mmol) wurde unter Rühren hinzugefügt. Nachdem wieder auf 20 °C erwärmt worden war, wurde die Lösung auf -78 °C gekühlt, und eine Lösung aus Verbindung **106** (1.10 g, 3.82 mmol) in THF (3 ml) wurde in einer Portion unter Rühren hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt, anschließend mit gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung (5 ml) versetzt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (10 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (7 ml) gelöst und mit einer Lösung von Kupfer(II)chloriddihydrat (2.30 g, 13.5 mmol) in Wasser (7 ml) versetzt. Das zweiphasige Gemisch wurde anschließend mit 9 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und 90 min bei 20 °C gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3×10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 35–70 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat (50:10 (v/v))). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückblei-

bende Öl wurde anschließend durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur 100–130 °C, 0.5 mbar). Ausbeute: 241 mg (961 μ mol, 33%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.35$ (s, 9 H, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 2.74–2.80 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$), 2.91–2.96 (m, 2 H, CHCCH_2), 7.17 ($\delta_{\text{AA}'}$, 2 H, CHCCH_2) und 7.40 ($\delta_{\text{XX}'}$, 2 H, GeCCH , $\text{AA}'\text{XX}'$ -System, $^4J_{\text{XX}'} = 1.5$, $^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{A}'\text{X}'} = 7.4$, $^5J_{\text{AX}'} = ^5J_{\text{A}'\text{X}} = 0.7$, $^4J_{\text{AA}'} = 1.9$ Hz), 9.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.41$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.8$ (3 C, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 28.0 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$), 45.2 (CHCCH_2), 127.9 (2 C, CHCCH_2), 133.2 (2 C, GeCCH), 140.2 (GeCCH), 140.3 (CHCCH_2), 201.6 ($\text{C}(\text{O})\text{H}$). — EI-MS: m/z (%) 252 (24) [M^+], 237 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{GeO}$ (250.9)	Ber.	C 57.45	H 7.23
	Gef.	C 57.49	H 7.27

4,4,5,5,6-Pentamethyl-4,5-disilaheptan-2-one (22)

Zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (80.0 mg, 3.29 mmol) in 3 ml THF wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 20 °C **111** (485 mg, 2.32 mmol) getropft, wodurch sich die Reaktionsmischung erwärmte. Diese wurde anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und unter Rühren innerhalb von 25 min bei –78 °C zu einer Lösung von Essigsäureanhydrid (238 mg, 2.33 mmol) in 4 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 4 h gerührt und dabei auf –40 °C erwärmt. Das Kältebad wurde durch ein Eisbad ersetzt, und es wurden eine gesättigte, wässrige Ammoniumchloridlösung (15 ml), Wasser (5 ml) und Diethylether (20 ml) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 \times 20 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur 22 °C, 0.1 mbar). Ausbeute: 210 mg (970 μ mol, ca. 42%, Reinheit ca. 83%, GC-Analyse^[61]). Die angegebenen Werte im NMR-Teil beziehen sich auf das Hauptprodukt. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.02$ (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2$), 0.11 (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.93–0.99 (m, 7 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}$), 2.02 (s, 3 H, $\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.84 (s, 2 H, $\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.8$ (2 C, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), –4.8 (2 C, $\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 13.6 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}$), 18.4 (2 C, $(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}$), 20.8 ($\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 57.4 ($\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 172.0 ($\text{SiCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -19.1$ ($(\text{CH}_3)_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), –12.2 ($\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). — EI-MS: m/z (%) 131 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{OSi}_2$ (216.5)
--

rac-2-Cyano-cyclohexanon (24)

Verbindung **24** wurde gemäß Lit. [25b] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

C ₇ H ₉ NO (123.15)	Ber.	C 68.27	H 7.36	N 11.37
	Gef.	C 68.30	H 7.44	N 11.14

rac-5,5-Dimethyl-7-oxo-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalin-4a-carbonitril (25):

Eine gerührte Lösung von Verbindung **24** (5.00 g, 40.6 mmol), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (9.00 g, 59.1 mmol) und 4-Methylpent-3-en-2-on (10.2 g, 104 mmol) in Toluol (60 ml) wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die abgekühlte Reaktionsmischung unter Rühren mit 2 N Salzsäure (100 ml) versetzt und das resultierende Gemisch 10 min bei 20 °C gerührt. Sodann wurden die Phasen getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (1 × 50 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 35–70 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 30:20 (v/v)). Die relevanten Fraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.32 g (6.49 mmol, 16%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 117–118 °C. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (s, 3 H, 5-(CH₃)_a), 1.27 (s, 3 H, 5-(CH₃)_b), 1.32–1.46 (m, 1 H, H-2_a), 1.56–1.66 (m, 1 H, H-4_a), 1.81–2.02 (m, 3 H, H-3_{a,b}, H-2_b), 2.15–2.22 (m, 1 H, H-4_b), 2.24 (d, ²J_{HH} = 15.9 Hz, 1 H, H-6_a), 2.43–2.65 (m, 2 H, H-1_{a,b}), 2.53 (d, ²J_{HH} = 15.9 Hz, 1 H, H-6_b), 5.91 (d, ⁴J_{HH} = 1.84 Hz, 1 H, H-8). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 22.9 (1-(CH₃)_a), 23.0 (C-3), 25.8 (5-(CH₃)_b), 26.8 (C-2), 31.6 (C-4), 33.7 (C-2), 37.9 (C-5), 48.4 (C-4_a), 49.6 (C-6), 119.6 (CN), 125.8 (C-8), 157.1 (C-8_a), 196.8 (C-7). — EI-MS: *m/z* (%) 203 (15) [M⁺], 147 (100).

C ₁₃ H ₁₇ NO (203.3)	Ber.	C 76.81	H 8.43	N 6.89
	Gef.	C 76.53	H 8.40	N 6.92

(1R,4aS*,8aR*)-4,4-Dimethyl-2-oxooctahydro-4aH-naphtho[1,8a-b]oxirene-4a-carbonitril (26)*

Verbindung **25** (7.00 g, 34.4 mmol) wurde bei 20 °C in Methanol (120 ml) gelöst, und die Lösung wurde anschließend auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden nacheinander eine 30%ige Lösung von Wasserstoffperoxid in Wasser (12 ml) und 2 N Natronlauge (14 ml) unter

Rühren zugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 20 °C gerührt, anschließend mit einer auf 0 °C gekühlten, gesättigten, wässrigen Natriumthiosulfatlösung (100 ml) versetzt und weitere 10 min gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und die resultierende Lösung wurde unter vermindertem Druck auf ein Volumen von ca. 70 ml eingeeengt, wobei das Produkt in Form eines farblosen Feststoffs ausfiel. Die entstandene Suspension wurde filtriert, und der Filterkuchen wurde mit wenig kaltem Diethylether gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Filtrat und Waschlösungen wurden verworfen. Ausbeute: 1.70 g (7.75 mmol, 23%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 170–171 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 (s, 3 H, 4-(CH₃)_a), 1.45–1.39 (m, 1 H, H-8_a), 1.40–1.48 (m, 1 H, H-7_a), 1.45 (s, 3 H, 4-(CH₃)_b), 1.47–1.53 (m, 1 H, H-5_a), 1.79–1.94 (m, 2 H, H-6_{a,b}), 1.95–2.01 (m, 1 H, H-7_b), 2.18 (dd, ²J_{HH} = 18.0 Hz, ⁴J_{HH} = 0.7 Hz, 1 H, H-3_a), 2.20–2.24 (m, 1 H, H-5_b), 2.27–2.33 (m, 1 H, H-8_b), 2.45 (d, ²J_{HH} = 18.0 Hz, 1 H, H-3_b), 3.00 (s, 1 H, C-O-CH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 22.2 (C-6), 24.1 (C-7), 27.2 (4-(CH₃)_a), 29.1 (4-(CH₃)_b), 31.2 (C-5), 32.1 (C-8), 36.4 (C-4), 47.42 (C-3), 47.43 (C-4_a), 59.4 (C-1), 66.9 (C-8_a), 119.5 (CN), 202.7 (C-2). — EI-MS: *m/z* (%) 219 (5) [M⁺], 83 (100).

C ₁₃ H ₁₇ NO ₂ (219.3)	Ber.	C 71.21	H 7.81	N 6.39
	Gef.	C 70.99	H 8.01	N 6.16

(4aR,8aR*)-8a-Hydroxy-5,5-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalin-4a-carbonitril*
(27)

Verbindung **26** (1.60 g, 7.40 mmol) wurde bei 20 °C in Methanol (250 ml) gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde eine 80%ige Lösung von Hydrazinhydrat in Wasser (1.5 ml) unter Rühren innerhalb von 30 min bei 0 °C zugetropft und die Reaktionsmischung im Wasserbad auf 20 °C erwärmt. Sodann wurde Eisessig (84.0 mg, 1.40 mmol) unter Rühren hinzugefügt und die Lösung 1 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in Dichlormethan/Wasser (5:1 (v/v), 600 ml) gelöst und weitere 10 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 35–70 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 20:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 600 mg (2.92 mmol, 40%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 131–132 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.09–1.18 (m, 2 H,

H-2_{a,b}), 1.13 (s, 3 H, 5-(CH₃)_a), 1.18–1.33 (m, 1 H, *H*-4_a), 1.36 (s, 3 H, 5-(CH₃)_b), 1.49–1.59 (m, 1 H, *H*-3_a), 1.63–1.71 (m, 1 H, *H*-3_b), 1.73 (m, 1 H, *H*-1_a), 1.80–1.85 (m, 1 H, *H*-1_b), 1.98 (dd, ³*J*_{HH} = 3.6 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.3 Hz, 2 H, *H*-6), 2.03–2.07 (m, 1 H, *H*-4_b), 5.47 (dt, ³*J*_{HH} = 10.2 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.2 Hz, 1 H, *H*-7), 5.80 (dt, ³*J*_{HH} = 10.2 Hz, ³*J*_{HH} = 3.8 Hz, 1 H, *H*-8), *OH* nicht detektiert. — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 22.9 (*C*-3), 23.1 (*C*-2), 27.3 (5-(CH₃)_a), 28.3 (5-(CH₃)_b), 29.8 (*C*-4), 25.5 (*C*-5), 36.5 (*C*-6), 40.5 (*C*-1), 51.6 (*C*-4_a), 70.9 (*C*-8_a), 121.3 (CN), 128.8 (*C*-7), 129.4 (*C*-8). — EI-MS: *m/z* (%) 205 (30) [*M*⁺], 69 (100).

C ₁₃ H ₁₉ NO (205.3)	Ber.	C 76.06	H 9.33	N 6.82
	Gef.	C 76.00	H 9.33	N 7.00

(4aR,8aR*)-8a-Hydroxy-4,4-dimethyldecahydro-naphthyl-4a-carbonitril (28)*

Eine Lösung von Verbindung **27** (901 mg, 4.38 mmol) in Methanol (30 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren mit 10% Pd/C (250 mg, 230 μmol Pd) versetzt. Anschließend wurde die Kolbenatmosphäre mit Wasserstoff gesättigt, und ein mit Wasserstoff gefüllter Luftballon wurde angeschlossen. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt, anschließend filtriert, und das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 751 mg (3.62 mmol, 83%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 122–123 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (s, 3 H, 4-(CH₃)_a), 1.30–1.41 (m, 2 H, *H*-3_{a,b}), 1.31–1.40 (m, 1 H, *H*-6_a), 1.32–1.38 (m, 1 H, *H*-1_a), 1.40–1.46 (m, 1 H, *H*-2_a), 1.44 (s, 3 H, 4-(CH₃)_b), 1.55–1.62 (m, 1 H, *H*-5_a), 1.57–1.63 (m, 1 H, *H*-7_a), 1.58–1.65 (m, 1 H, *H*-8_a), 1.61–1.68 (m, 1 H, *H*-6_b), 1.69–1.76 (m, 1 H, *H*-7_b), 1.69–1.77 (m, 1 H, *H*-8_b), 1.75–1.61 (m, 1 H, *H*-1_b), 1.85–1.91 (m, 1 H, *H*-2_b), 1.88–1.94 (m, 1 H, *H*-5_b), *OH* nicht detektiert. — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 17.2 (*C*-2), 23.0 (*C*-7), 23.2 (*C*-6), 27.5 (4-(CH₃)_a), 28.9 (4-(CH₃)_b), 29.2 (*C*-5), 30.9 (*C*-1), 34.2 (*C*-3), 36.5 (*C*-4), 40.8 (*C*-8), 52.3 (*C*-4_a), 73.0 (*C*-8_a), 121.8 (CN). — EI-MS: *m/z* (%) 207 (<1) [*M*⁺], 189 (25) [*M*⁺-H₂O], 41 (100).

C ₁₃ H ₂₁ NO (207.3)	Ber.	C 75.32	H 10.21	N 6.76
	Gef.	C 74.92	H 9.95	N 6.73

(4aR,8aR*)-8a-(Aminomethyl)-1,1-dimethyldecahydronaphthalin-4a-ol (29)*

Eine Lösung von **28** (260 mg, 1.25 mmol) in *n*-Hexan (5 ml) wurde bei 20 °C unter Rühren mit einer 1.1 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Cyclohexan (20.0 ml, 22.0 mmol DiBAH) versetzt. Nach 16 h Erhitzen unter Rückfluss wurde die Reaktionsmischung wieder auf 0 °C gekühlt, und es wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C Methanol (5 ml) zugegeben. Anschließend wurde gesättigte wässrige Natriumchlorid-Lösung (5 ml) hinzuge-

fügt und die entstandene Suspension filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Diethylether (4×10 ml) gewaschen. Das Filtrat und die Waschlösungen wurden vereinigt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Diethylether (2×25 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur $150\text{ }^\circ\text{C}$, 0.5 mbar). Ausbeute: 220 mg (1.04 mmol, 83%) einer farblosen Flüssigkeit. Smp. $53\text{ }^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.74$ (s, 3 H, $1-(\text{CH}_3)_a$), 1.03 – 1.11 (m, 1 H, $H-8_a$), 1.04 – 1.13 (m, 1 H, $H-2_a$), 1.07 – 1.16 (m, 1 H, $H-4_a$), 1.26 – 1.35 (m, 1 H, $H-3_a$), 1.31 – 1.50 (m, 2 H, H_2-7), 1.33 – 1.44 (m, 1 H, $H-5_a$), 1.38 (s, 3 H, $1-(\text{CH}_3)_b$), 1.35 – 1.47 (m, 1 H, $H-6_a$), 1.46 – 1.58 (m, 1 H, $H-8_b$), 1.47 – 1.57 (m, 1 H, $H-6_b$), 1.49 – 1.60 (m, 1 H, $H-2_b$), 1.70 – 1.81 (m, 1 H, $H-5_b$), 1.90 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 1 H, $H-4_b$), 1.87 – 2.04 (m, 1 H, $H-3_b$), 3.07 (δ_A) und 3.27 (δ_B) (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_A\text{H}_B\text{NH}_2$), OH nicht detektiert. — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.1$ (C-3), 21.5 (C-7), 23.2 (C-6), 27.2 ($1-(\text{CH}_3)_a$), 28.7 ($1-(\text{CH}_3)_b$), 28.9 (C-8), 34.3 (C-4), 37.8 (C-1), 38.7 (C-2), 39.6 (C-5), 42.2 (CH_2NH_2), 43.1 (C-8a), 76.2 (C-4a). — GC/EI-MS: m/z (%) 211 (2) [M^+], 149 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$ (211.4)

Ber. C 73.88 H 11.92 N 6.63

Gef. C 73.68 H 11.86 N 6.52

Acetyl(tert-butyl)dimethylsilan (33)

Verbindung **33** wurde bereits auf analogem Weg [35d] dargestellt, jedoch wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Aufreinigung der Zwischenstufe verzichtet, und es wurden experimentelle Details verändert. Außerdem fehlte die vollständige Angabe der physikalischen und spektroskopischen Daten, weshalb diese nun an dieser Stelle angegeben werden.

Eine 1.9 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (22.7 ml, 43.1 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von Ethylvinylether (3.11 g, 43.1 mmol) in THF (50 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Dann wurde sie wieder auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, und *tert*-Butyl(chlor)dimethylsilan (5.00 g, 33.2 mmol) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, dann vorsichtig in Wasser (100 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus

Aceton (40 ml) und 1 M Salzsäure (20 ml) versetzt und die erhaltene Mischung 45 min bei 20 °C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 60 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 2.13 g (13.5 mmol, 41%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.16 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 0.91 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃), 2.24 (s, 3 H, SiC(O)CH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -7.1 (2 C, Si(CH₃)₂), 16.4 (SiC(CH₃)₃), 26.4 (3 C, SiC(CH₃)₃), 37.6 (SiC(O)CH₃), 247.0 (SiC(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -3.4. — EI-MS: *m/z* (%) 143 (5) [M⁺ - CH₃], 73 (100).

C₈H₁₈OSi (158.3)

Ber. C 60.69 H 11.46

Gef. C 60.31 H 11.13

Di-tert-butyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (34):

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (55.0 ml, 88.0 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **54** (2.20 g, 11.0 mmol) in THF (50 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (100 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 35–70 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 511 mg (2.36 mmol, 21%) eines farblosen Feststoffs. Smp: 122–123 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.01 (s, 3 H, SiCH₃), 0.98 (s, 1 H, SiC(OH)(CH₃)₂), 1.06 (s, 18 H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1.35 (s, 6 H, SiC(OH)(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -9.2 (SiCH₃), 20.3 (2 C, Si(C(CH₃)₃)₂), 29.7 (6 C, Si(C(CH₃)₃)₂), 31.0 (2 C, SiC(OH)(CH₃)₂), 67.5 (SiC(OH)(CH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 7.5. — EI-MS: *m/z* (%) 198 (2) [M⁺ - H₂O], 159 (25) [M⁺ - C₄H₉], 73 (100).

C₁₂H₂₈OSi (216.4)

Ber. C 66.59 H 13.04

Gef. C 66.33 H 13.05

Dicyclopentyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (35):

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (20.0 ml, 32.0 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **56** (1.51 g, 6.73 mmol) in THF (60 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (125 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 60 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 781 mg (3.25 mmol, 48%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = –0.04 (s, 3 H, SiCH₃), 1.01 (tt, ³J(H,H) = 11.5 Hz, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₄)₂), 1.11 (s, 1 H, SiC(OH)(CH₃)₂), 1.23 (s, 6 H, SiC(OH)(CH₃)₂), 1.33–1.49, 1.54–1.61 und 1.76–1.82 (m, 16 H, Si(CH(CH₂)₄)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –10.3 (SiCH₃), 23.1 (2 C, Si(CH(CH₂)₄)₂), 28.9 (2 C, SiC(OH)(CH₃)₂), 26.7, 26.9, 29.0 und 29.2 (8 C, Si(CH(CH₂)₄)₂), 65.6 (SiC(OH)(CH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 5.2. — EI-MS: *m/z* (%) 180 (10) [M⁺ – C₃H₇O], 171 (25) [M⁺ – C₃H₉], 113 (100).

C₁₄H₂₈OSi (240.5) Ber. C 69.93 H 11.74

 Gef. C 69.70 H 11.86

(1-Hydroxy-1-methylethyl)diisopropyl(methyl)silan (36):

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (41.0 ml, 65.6 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **58** (1.50 g, 8.70 mmol) in THF (20 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (100 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 870 mg (4.62 mmol, 53%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = –0.04 (s, 3 H, SiCH₃), 0.95 (s, 1 H, SiC(OH)(CH₃)₂), 0.96–1.13 (m, 14 H, Si(CH(CH₃)₂)₂), 1.25 (s, 6 H, SiC(OH)(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –10.3 (SiCH₃), 11.3 (2 C, Si(CH(CH₃)₂)₂), 18.9 und 19.1 (4 C,

Si(CH(CH₃)₂)₂, 29.5 (2 C, SiC(OH)(CH₃)₂), 66.0 (SiC(OH)(CH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 6.6. — EI-MS: *m/z* (%) 170 (10) [M⁺–H₂O], 75 (100).

C₁₀H₂₄OSi (188.4) Ber. C 63.76 H 12.84

Gef. C 63.76 H 12.81

rac-(1-Hydroxy-1-methylethyl)isobutyl(isopropyl)methylsilan (**37**):

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (20.0 ml, 32.0 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **60** (1.09 g, 5.85 mmol) in THF (15 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 550 mg (2.72 mmol, 46%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.03 (s, 3 H, SiCH₃), 0.56 (δ_A), 0.62 (δ_B), 0.94 (δ_M) und 1.81 (δ_X) (ABM₆X-System, ²*J*(A,B) = 15.0 Hz, ³*J*(A,X) = 6.5 Hz, ³*J*(B,X) = 7.0 Hz, ³*J*(M,X) = 6.5 Hz, 9 H, SiCH_ACH_BCH_X(C(H_M)₃)₂), 0.86 (s, 1 H, SiC(OH)(CH₃)₂), 0.95–1.02 (m, 1 H, SiCH(CH₃)₂), 1.02–1.04 (m, 6 H, SiCH(CH₃)₂), 1.211 und 1.209 (s, 6 H, SiC(OH)(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –8.1 (SiCH₃), 12.3 (SiCH(CH₃)₂), 18.6 und 18.8 (2 C, SiCH(CH₃)₂), 20.4 (SiCH₂CH(CH₃)₂), 24.8 (SiCH₂CH(CH₃)₂), 26.5 und 26.8 (2 C, SiCH₂CH(CH₃)₂), 28.66 und 28.67 (2 C, SiC(OH)(CH₃)₂), 65.4 (SiC(OH)(CH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 5.2. — EI-MS: *m/z* (%) 159 (10) [M⁺ – C₃H₇], 59 (100).

C₁₁H₂₆OSi (214.4) Ber. C 65.27 H 12.95

Gef. C 65.08 H 12.99

Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)methylsilan (**38**):

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (15.1 ml, 24.2 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **61** (610 mg, 3.62 mmol) in THF (15 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel

wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 290 mg (1.57 mmol, 43%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.48$ (δ_{X}), 0.26 (δ_{A}), 0.27 (δ_{B}), 0.54 (δ_{N}) und 0.57 (δ_{M}) (ABMNX-System, $^3J_{\text{A,B}} = 8.2$ Hz, $^3J_{\text{AN}} = 5.2$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = -3.6$ Hz, $^2J_{\text{AX}} = 6.9$ Hz, $^2J_{\text{BN}} = -3.6$ Hz, $^3J_{\text{BM}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{BX}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{MN}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{NX}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = 9.7$ Hz, 10 H, $\text{Si}(\text{CH}_\text{X}\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M}\text{CH}_\text{B}\text{H}_\text{N})_2$), -0.31 (s, 3 H, SiCH_3), 1.15 (s, 1 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.0$ (SiCH_3), -9.8 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 0.3 und 0.7 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 27.8 (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 65.4 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.5$. — EI-MS: m/z (%) 184 (1) [M^+], 169 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 97 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (184.4)	Ber.	C 65.15	H 10.93
	Gef.	C 64.89	H 11.17

Tricyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (39):

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (20.0 ml, 32.0 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **62** (800 mg, 4.12 mmol) in THF (20 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 \times 50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 492 mg (2.34 mmol, 57%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.68$ (δ_{X}), 0.39 ($\delta_{\text{AA}'}$) und 0.52 ($\delta_{\text{MM}'}$) (AA'MM'X-System, $^3J_{\text{A,A}'} = ^3J_{\text{A}',\text{A}} = 8.5$ Hz, $^3J_{\text{A,M}'} = ^3J_{\text{A}',\text{M}} = 5.0$ Hz, $^2J_{\text{A,M}} = ^2J_{\text{A}',\text{M}'} = -3.5$ Hz, $^3J_{\text{A,X}} = ^3J_{\text{A}',\text{X}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{M,X}} = ^3J_{\text{M}',\text{X}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{M,M}'} = ^3J_{\text{M}',\text{M}} = 8.5$ Hz, 15 H, $\text{Si}(\text{CH}_\text{X}(\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M})_2)_3$), 1.28 (s, 1 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -12.2$ (3 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3$), 0.2 (6 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3$), 28.0 (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 66.2 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.5$. — EI-MS: m/z (%) 195 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 151 (70) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 95 (100).

C ₁₂ H ₂₂ OSi (210.4)	Ber.	C 68.51	H 10.54
	Gef.	C 68.15	H 10.75

Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)isopropylsilan (40)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (8.00 ml, 12.8 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **63** (310 mg, 1.58 mmol) in THF (20 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (40 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 170 mg (800 μmol, 51%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = –0.56 (tt, ³J(H,H) = 9.9 Hz, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), 0.36–0.45 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.54–0.60 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.87–0.96 (m, 1 H, SiCH(CH₃)₂), 1.08–1.09 (m, 6 H, SiCH(CH₃)₂), 1.17 (s, 1 H, SiC(OH)(CH₃)₂), 1.30 (s, 6 H, SiC(OH)(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –10.7 (2 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 0.8 und 1.0 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 11.5 (SiCH(CH₃)₂), 19.1 (2 C, SiCH(CH₃)₂), 28.9 (2 C, SiC(OH)(CH₃)₂), 66.6 (SiC(OH)(CH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 1.3. — EI-MS: *m/z* (%) 169 (35) [M⁺ – C₃H₇], 153 (40) [M⁺ – C₃H₇O], 43 (100).

C ₁₂ H ₂₄ OSi (212.4)	Ber.	C 67.86	H 11.39
	Gef.	C 67.71	H 11.32

Cyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)diisopropylsilan (41)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (25.2 ml, 40.3 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **64** (1.00 g, 5.04 mmol) in THF (25 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermin-

dertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur 60 °C, 0.1 mbar). Ausbeute: 590 mg (2.75 mmol, 55%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.41$ (δ_{X}), 0.46 ($\delta_{\text{AA}'}$) und 0.63 ($\delta_{\text{MM}'}$) ($\text{AA}'\text{MM}'\text{X}$ -System, $^3J_{\text{AA}'} = ^3J_{\text{A}'\text{A}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{AM}'} = ^3J_{\text{A}'\text{M}} = 5.1$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = ^2J_{\text{A}'\text{M}'} = -3.6$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{A}'\text{X}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = ^3J_{\text{M}'\text{X}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{MM}'} = ^3J_{\text{M}'\text{M}} = 8.6$ Hz, 5 H, $\text{SiCH}_\text{X}(\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M})_2$), 1.02–1.12 (m, 15 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.1$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 1.7 (2 C, $\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 11.4 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 19.19 und 19.20 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 29.9 (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 67.0 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.9$. — EI-MS: m/z (%) 214 (<1) [M^+], 199 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 171 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 85 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{OSi}$ (214.4)	Ber.	C 67.22	H 12.22
	Gef.	C 67.12	H 12.24

(1-Hydroxy-1-methylethyl)triisopropylsilan (42):

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (100 ml, 160 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **65** (4.40 g, 22.0 mmol) in THF (100 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (200 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×100 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.11 g (5.13 mmol, 23%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (s, 1 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (δ_{B}) und 1.22 (δ_{A}) (AB_6 -System, $^3J_{\text{AB}} = 7.6$ Hz, 21 H, $\text{Si}(\text{CH}_\text{A}(\text{C}(\text{H}_\text{B})_3)_2)_3$), 1.31 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.9$ (3 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 19.4 (6 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 31.0 (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 67.2 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.5$. — EI-MS: m/z (%) 198 (10) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 173 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 59 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (216.4)	Ber.	C 66.59	H 13.04
	Gef.	C 66.38	H 13.20

Dicyclopropyl(ethyl)(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (43)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (33.9 ml, 54.2 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **67** (1.10 g, 6.03 mmol) in THF (25 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (100 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 75 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 720 mg (3.63 mmol, 60%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.52 (tt, ³J(H,H) = 9.7 Hz, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), 0.31–0.35 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.38 (q, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 2 H, SiCH₂CH₃), 0.53–0.59 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 1.00 (t, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 3 H, SiCH₂CH₃), 1.15 (s, 1 H, SiC(OH)(CH₃)₂), 1.29 (s, 6 H, SiC(OH)(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -10.8 (2 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), -0.34 (SiCH₂CH₃), 0.31 und 0.8 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 7.9 (SiCH₂CH₃), 28.2 (2 C, SiC(OH)(CH₃)₂), 66.0 (SiC(OH)(CH₃)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 4.2. — EI-MS: *m/z* (%) 198 (<1) [M⁺], 169 (25) [M⁺ - C₂H₅], 139 (50) [M⁺ - C₃H₇O], 83 (100).

C ₁₁ H ₂₂ OSi (198.4)	Ber.	C 66.60	H 11.18
	Gef.	C 66.42	H 11.12

(1-Hydroxy-1-methylethyl)trivinylsilan (44)

Eine 3.0 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (2.20 ml, 6.60 mmol MeMgBr) wurde unter Rühren innerhalb von 5 min bei -15 °C zu einer Lösung von **68** (1.00 g, 6.57 mmol) in Diethylether (22 ml) getropft und die erhaltene Lösung 25 min bei -15 °C gerührt. Dann wurde sie auf 20 °C erwärmt und weitere 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 20 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 470 mg (2.79 mmol,

42%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ (s, 1 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 5.89 (δ_A), 6.18 (δ_B) und 6.20 (δ_C) (ABC-System, $^3J(\text{A,B}) = 20.5$ Hz, $^2J(\text{A,C}) = 3.7$ Hz, $^3J(\text{B,C}) = 14.8$ Hz, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_B=\text{CH}_A\text{H}_C)_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.5$ (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 63.9 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 131.7 (3 C, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$), 136.8 (3 C, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -19.2$. — EI-MS: m/z (%) 109 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 99 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OSi}$ (168.3)	Ber.	C 64.23	H 9.58
	Gef.	C 64.03	H 9.37

1-(1-Hydroxy-1-methylethyl)-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan (45)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (54.0 ml, 86.4 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 45 min bei 0 °C zu einer Lösung von **69** (2.00 g, 11.5 mmol) in THF (60 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in eine 1 M wässrige Ammoniumchloridlösung (200 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur 50 °C, 2 mbar). Ausbeute: 800 mg (4.20 mmol, 37%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.05$ (s, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.09 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.94 (s, 1 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.3$ (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -1.4 (3 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 28.5 (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 65.4 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -20.0$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -11.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). — EI-MS: m/z (%) 175 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 131 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 73 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{OSi}_2$ (190.4)	Ber.	C 50.46	H 11.64
	Gef.	C 50.20	H 11.44

rac-(1-Hydroxyethyl)diisopropyl(methyl)silan (46)

Eine Lösung von **58** (750 mg, 4.35 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 5 min bei 0 °C zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (50.0 mg, 1.32 mmol) in Diethylether (15 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C erwärmt und anschließend 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Sodann wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 80 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 25 ml) extrahiert, und die vereinigte

ten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 460 mg (2.64 mmol, 61%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.08$ (s, 3 H, SiCH_3), 0.99–1.03 (m, 14 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.15 (s, 1 H, $\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 1.32 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 3 H, $\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 3.69 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H, $\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.0$ (SiCH_3), 10.8 und 10.9 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 18.3, 18.37, 18.40 und 18.5 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 20.8 ($\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 60.1 ($\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.7$. — EI-MS: m/z (%) 131 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 75 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OSi}$ (174.4)	Ber.	C 62.00	H 12.72
	Gef.	C 61.67	H 12.97

rac-Dicyclopropyl(1-hydroxyethyl)methylsilan (47)

Eine Lösung von **61** (1.00 g, 5.94 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 5 min bei 0 °C zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (63.1 mg, 1.66 mmol) in Diethylether (15 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C erwärmt und anschließend 45 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde eine gesättigte wässrige Natriumsulfatlösung (2 ml) hinzugefügt und der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur 90–100 °C, 1 mbar). Ausbeute: 912 mg (5.35 mmol, 90%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.54$ bis -0.46 (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), -0.27 (s, 3 H, SiCH_3), 0.24–0.30 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 0.50–0.61 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 1.28 (s, 1 H, $\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 1.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 3 H, $\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 3.58 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 1 H, $\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -11.3$ (SiCH_3), -9.58 und -9.61 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 0.3, 0.4, 0.6 und 0.7 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 20.0 ($\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$), 61.4 ($\text{SiCH}(\text{OH})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.3$. — EI-MS: m/z (%) 155 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 125 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 97 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OSi}$ (170.3)	Ber.	C 63.47	H 10.65
	Gef.	C 63.08	H 10.60

Dicyclopropyl(hydroxymethyl)methylsilan (48)

Eine Lösung von **71** (570 mg, 2.87 mmol) in Diethylether (8 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 15 min bei 0 °C zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (109 mg, 2.87 mmol) in Diethylether (8 ml) getropft, und die Reaktionsmischung wurde 20 min bei 0 °C gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 15 min bei 20 °C gerührt, anschließend nacheinander mit einer gesättigten, wässrigen Natriumsulfatlösung (5 ml) und Diethylether (5 ml) versetzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur 100 °C, 0.6 mbar). Ausbeute: 426 mg (2.73 mmol, 95%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.47$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 10.0$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), -0.18 (s, 3 H, SiCH₃), $0.24\text{--}0.34$ (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), $0.52\text{--}0.61$ (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 1.03 (s, 1 H, SiCH₂OH), 3.41 (s, 2 H, SiCH₂OH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = -9.5$ (SiCH₃), -8.9 (2 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 0.6 und 0.7 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 54.4 (SiCH₂OH). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.6$. — EI-MS: *m/z* (%) 141 (5) [M⁺ – CH₃], 125 (80) [M⁺ – CH₃O], 97 (100).

C₈H₁₆O_{Si} (156.3) Ber. C 61.48 H 10.32

 Gef. C 61.16 H 10.37

rac-Dicyclopropyl(1-hydroxy-1-methylpropyl)methylsilan (49)

Eine 1.7 M Lösung von Ethyllithium in Di-*n*-butylether (22.5 ml, 38.3 mmol EtLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **61** (1.50 g, 8.91 mmol) in THF (20 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 45 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur 60 °C, 0.1 mbar). Ausbeute: 420 mg (2.12 mmol, 24%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.51$ bis -0.44 (m, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), -0.31 (s, 3 H, SiCH₃), $0.24\text{--}0.29$ (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), $0.50\text{--}0.61$ (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.94 (δ_{X}), 1.63 (δ_{A}) und 1.71 (δ_{B}) (ABX₃-System, $^2J(\text{A,B}) = 14.0$ Hz, $^3J(\text{A,X}) = 7.5$ Hz, $^3J(\text{B,X}) = 7.5$ Hz, 5 H, SiC(OH)(CH₃)CH_AH_BC(H_X)₃), 1.15 (s, 1 H,

SiC(OH)(CH₃)CH₂CH₃), 1.25 (s, 3 H, SiC(OH)(CH₃)CH₂CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -11.6 (SiCH₃), -9.4 und -9.3 (2 C, SiCH(CH₂)₂)₂), 0.4, 0.5, 0.89 und 0.93 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 7.24 (SiC(OH)(CH₃)CH₂CH₃), 23.8 (SiC(OH)(CH₃)CH₂CH₃), 32.6 (SiC(OH)(CH₃)CH₂CH₃), 67.7 (SiC(OH)(CH₃)CH₂CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 6.6. — EI-MS: *m/z* (%) 198 (<1) [M⁺], 183 (10) [M⁺ - CH₃], 169 (20) [M⁺ - C₂H₅], 97 (100).

C ₁₁ H ₂₂ OSi (198.4)	Ber.	C 66.60	H 11.18
	Gef.	C 66.34	H 11.26

Dicyclopropyl(1-ethyl-1-hydroxypropyl)methylsilan (50)

Eine 1.7 M Lösung von Ethyllithium in Di-*n*-butylether (12.1 ml, 20.6 mmol EtLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **72** (470 mg, 2.58 mmol) THF (20 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (100 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 40 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur 50 °C, 0.02 mbar). Ausbeute: 360 mg (1.69 mmol, 66%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.46 (tt, ³*J*(H,H) = 10.0 Hz, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), -0.30 (s, 3 H, SiCH₃), 0.24–0.30 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.50–0.61 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.91 (δ_X), 1.67 (δ_A) und 1.72 (δ_B) (ABX₃-System, ²*J*(A,B) = 14.0 Hz, ³*J*(A,X) = 7.5 Hz, ³*J*(B,X) = 7.5 Hz, 10 H, SiC(OH)(CH_AH_BC(H_X)₃)₂), 1.17 (SiC(OH)(CH₂CH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -11.0 (SiCH₃), -8.7 (2 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 0.7 und 1.2 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 7.8 (2 C, SiC(OH)(CH₂CH₃)₂), 29.2 (2 C, SiC(OH)(CH₂CH₃)₂), 70.7 (SiC(OH)(CH₂CH₃)₂). — (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 6.9. — EI-MS: *m/z* (%) 197 (2) [M⁺ - CH₃], 183 (10) [M⁺ - C₂H₅], 125 (50) [M⁺ - C₅H₁₁O], 43 (100).

C ₁₂ H ₂₄ OSi (212.4)	Ber.	C 67.86	H 11.39
	Gef.	C 67.76	H 11.49

Dicyclopropyl(methyl)silanol (51)

Verbindung **60** (2.10 g, 13.1 mmol) wurde in Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 100 ml) gelöst, und die erhaltene Lösung wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.74 g (12.2 mmol, 93%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.42 (tt, 4 H, ³J(H,H) = 9.8 Hz, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), -0.05 (s, 3 H, SiCH₃), 0.28–0.36 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.53–0.58 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 1.52 (s, 1 H, SiOH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -5.5 (2 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), -4.6 (SiCH₃), 0.7 und 0.9 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 14.8. — EI-MS: *m/z* (%) 142 (10) [M⁺], 127 (35) [M⁺ - CH₃], 101 (100).

C ₇ H ₁₄ O ₂ Si (142.3)	Ber.	C 59.10	H 9.92
	Gef.	C 59.44	H 9.70

Di-tert-butylidifluorsilan (52)

Verbindung **52** wurde gemäß Lit. [36a] dargestellt. Die physikalischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in Lit. [36b] angegebenen Werten überein.

C ₈ H ₁₈ F ₂ Si (180.3)	Ber.	C 53.29	H 10.06
	Gef.	C 53.35	H 10.23

Di-tert-butyl(1-ethoxyvinyl)methylsilan (53)

Eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (44.3 ml, 70.9 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 20 min bei -78 °C zu einer Lösung von Ethylvinylether (5.24 g, 72.7 mmol) in THF (100 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0 °C erwärmt. Dann wurde sie wieder auf -50 °C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 10 min bei -50 °C zu einer Lösung von **52** (11.8 g, 65.4 mmol) in THF (100 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde eine 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether (280 ml, 448 mmol MeLi) unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt, anschließend vorsichtig in Wasser (500 ml) gegeben und 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat ge-

trocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zwei Mal fraktionierend destilliert. Ausbeute 2.10 g (9.19 mmol, 14%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 57 °C/2 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.01 (s, 3 H, SiCH_3), 0.99 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.26 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3 H, $\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 3.66 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2 H, $\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 4.22 (d, $^2J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 1 H, $\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CHH}$), 4.62 (d, $^2J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 1 H, $\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CHH}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = -9.1 (SiCH_3), 14.6 ($\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 18.7 (2 C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 28.5 (6 C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 61.6 ($\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 95.5 ($\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 168.4 ($\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = 2.9. — EI-MS: m/z (%) 228 (14) [M^+], 103 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (228.5)	Ber.	C 68.35	H 12.35
	Gef.	C 68.24	H 12.23

Acetyl(di-tert-butyl)methylsilan (54)

Verbindung **53** (2.00 g, 8.76 mmol) wurde mit einer Mischung aus Aceton (8 ml) und 1 M Salzsäure (2 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 20 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 10 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur 120 °C, 8 mbar). Ausbeute: 930 mg (4.64 mmol, 53%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 35 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.23 (s, 3 H, SiCH_3), 0.98 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 2.24 (s, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = -9.0 (SiCH_3), 18.9 (2 C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 28.2 (6 C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 39.4 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$), 247.2 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): δ = -1.9. — EI-MS: m/z (%) 185 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 143 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 73 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (200.4)	Ber.	C 65.93	H 12.07
	Gef.	C 65.62	H 11.76

Chlordicyclopentyl(methyl)silan (55)

Eine Lösung von Chlorcyclopentan (5.00 g, 47.8 mmol) in Diethylether (15 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Suspension von Lithium-Granulat (800 mg, 115 mmol) in Diethylether (105 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 45 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und dann wieder auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die erhaltene Suspension wurde dann unter Rühren innerhalb von 15 min bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Trichlor(methyl)silan (2.84 g, 19.0 mmol) in Diethylether (80 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend unter Argon filtriert, und der Filterkuchen wurde mit Diethylether gewaschen ($1 \times 40\text{ ml}$). Das Filtrat wurde mit der Waschlösung vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 1.35 g (6.23 mmol, 33%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. $70\text{ }^{\circ}\text{C}/5.1\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.30$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.14 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 10.5\text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 8.2\text{ Hz}$, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_4)_2$), 1.35–1.65 und 1.74–1.83 (m, 16 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_4)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.9$ (SiCH_3), 26.7 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_4)_2$), 26.9, 26.9, 27.6 und 27.7 (8 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_4)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.9$. — GC/EI-MS: m/z (%) 216 (20) [M^+], 147 (95) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$], 67 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ClSi}$ (216.8)	Ber.	C 60.93	H 9.76
	Gef.	C 61.32	H 9.70

Acetyldicyclopentyl(methyl)silan (56)

Eine 1.9 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (8.30 ml, 15.8 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Ethylvinylether (1.24 g, 17.2 mmol) in THF (20 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dann wurde sie wieder auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und **55** (3.40 g, 15.7 mmol) wurde in einer Portion hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, vorsichtig in Wasser (60 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 60\text{ ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (12 ml) und 1 M Salzsäure (6 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 45 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 60 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 30\text{ ml}$) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand

wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.59 g (7.08 mmol, 45%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.10 (tt, $^3J(\text{H,H}) = 11.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_4)_2$), 1.25–1.34, 1.44–1.61 und 1.72–1.82 (m, 16 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_4)_2$), 2.23 (s, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.9$ (SiCH_3), 22.8 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_4)_2$), 26.8, 26.9, 28.3 und 28.3 (8 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_4)_2$), 37.8 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$), 247.4 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.2$. — EI-MS: m/z (%) 181 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 155 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_9$], 113 (100). $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (224.4)

Ber.	C 69.58	H 10.78
Gef.	C 69.51	H 11.02

(1-Ethoxyvinyl)diisopropyl(methyl)silan (57)

Eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (45.0 ml, 72.0 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 20 min bei -78 °C zu einer Lösung von Ethylvinylether (5.21 g, 71.3 mmol) in THF (80 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0 °C erwärmt. Dann wurde sie wieder auf -50 °C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 10 min bei -50 °C zu einer Lösung von Dichlordiisopropylsilan (12.00 g, 64.8 mmol) in THF (40 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde eine 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether (81.0 ml, 129.6 mmol MeLi) unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt, anschließend vorsichtig in Wasser (200 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde zwei Mal fraktionierend destilliert. Ausbeute: 3.32 g (16.6 mmol, 26%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 78 °C/12 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.02$ (s, 3 H, SiCH_3), 1.19–1.27 (m, 14 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3 H, $\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 3.60 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, $\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 4.48 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CHH}$), 4.79 (d, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CHH}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.3$ (SiCH_3), 11.3 (2 C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$), 14.6 ($\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 17.9 und 18.2 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 61.8 ($\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 95.8 ($\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 167.4 ($\text{SiC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.3$. — EI-MS: m/z (%) 171 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 103 (100).

C ₁₁ H ₂₄ OSi (200.4)	Ber.	C 65.93	H 12.07
	Gef.	C 65.60	H 12.06

Acetyldiisopropyl(methyl)silan (58)

Eine 1.9 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (14.2 ml, 27.0 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Ethylvinylether (2.00 g, 27.7 mmol) in THF (30 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dann wurde sie wieder auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, und unter Rühren innerhalb von 10 min bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Dichlordiisopropylsilan (5.00 g, 27.0 mmol) in THF (30 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (33.8 ml, 54.1 mmol MeLi) unter Rühren innerhalb von 10 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend vorsichtig in Wasser (100 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 100\text{ ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (16 ml) und 1 M Salzsäure (8 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 30 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v) 20 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 20\text{ ml}$) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.60 g (9.28 mmol, 34% über zwei Stufen) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.11$ (s, 3 H, SiCH₃), 0.96 (δ_{B}), 0.98 (δ_{C}) and 1.09 (δ_{A}) (AB₃C₃-System, ³J_{AB} = 7.5 Hz, ³J_{AC} = 7.5 Hz, 14 H, Si(CH_AC(H_B)₃C(H_C)₃)₂), 2.22 (s, 3 H, SiC(O)CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = -10.9$ (SiCH₃), 10.9 (2 C, Si(CH(CH₃)₂)₂), 17.6 und 17.8 (4 C, (SiCH(CH₃)₂)₂), 38.1 (SiC(O)CH₃), 247.0 (SiC(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): $\delta = -1.0$. — EI-MS: *m/z* (%) 129 (30) [M⁺ – C₃H₇], 59 (100).

C ₉ H ₂₀ OSi (172.3)	Ber.	C 62.72	H 11.70
	Gef.	C 62.88	H 11.94

rac-Acetyl(isobutyl)isopropyl(methyl)silan (59)

Eine 0.7 M Lösung von Isopropyllithium in Pentan (41.7 ml, 29.2 mmol ⁱPrLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 0 °C zu einer Lösung von Dichlor(isobutyl)methylsilan (5.00 g, 29.2 mmol) in Pentane (40 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h bei 0 °C gerührt. In einem zweiten Kolben, wurde eine 1.9 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (15.4 ml, 29.3 mmol *tert*-BuLi) unter Rühren innerhalb von 30 min bei –78 °C zu einer Lösung von Ethylvinylether (2.34 g, 32.5 mmol) in THF (120 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0 °C erwärmt. Dann wurde sie wieder auf –50 °C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 10 min bei –50 °C zur ersten Reaktionsmischung getropft. Die erhaltene Mischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt, dann vorsichtig in Wasser (150 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 × 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (22 ml) und 1 M Salzsäure (11 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 45 min bei 20 °C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 80 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.61 g (8.64 mmol, 30%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 (s, 3 H, SiCH₃), 0.70 (δ_A), 0.77 (δ_B), 0.87 (δ_M), 0.91 (δ_N) und 1.73 (δ_X) (ABM₃N₃X-System, ²J(A,B) = 14.9 Hz, ³J(A,X) = 6.6 Hz, ³J(B,X) = 7.6 Hz, ³J(M,X) = 6.5 Hz, ³J(N,X) = 6.5 Hz, 9 H, Si-CH_AH_BCH_XC(H_M)₃C(H_N)₃), 0.94–0.97 (m, 7 H, SiCH(CH₃)₂), 2.24 (s, 3 H, SiC(O)CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –8.0 (SiCH₃), 12.1 (SiCH(CH₃)₂), 17.5 und 17.6 (2 C, SiCH(CH₃)₂), 21.3 (SiCH₂CH(CH₃)₂), 24.7 (SiCH₂CH(CH₃)₂), 25.9 und 26.4 (2 C, SiCH₂CH(CH₃)₂), 37.1 (SiC(O)CH₃), 247.5 (SiC(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = –5.0. — EI-MS: *m/z* (%) 143 (25) [M⁺ – C₃H₇], 59 (100).

C ₁₀ H ₂₂ OSi (186.4)	Ber.	C 64.45	H 11.90
	Gef.	C 64.10	H 12.04

Chlordicyclopropyl(methyl)silan (60)

Eine Lösung von Bromcyclopropan (20.0 g, 165 mmol) in Diethylether (80 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0 °C zu einer Suspension von Lithium-Granulat (2.30 g, 331 mmol) in Diethylether (160 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt, und anschließend unter Rühren innerhalb von 30 min bei 0 °C zu einer Lösung von Trichlormethylsilan (12.3 g, 82.3 mmol) in Diethylether (80 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 20 h bei 20 °C gerührt und anschließend unter Argon filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Diethylether gewaschen (1 × 40 ml). Das Filtrat wurde mit der Waschlösung vereinigt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 7.90 g (49.2 mmol, 60%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 68 °C/21 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.22 (tt, ³J(H,H) = 9.6 Hz, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), 0.26 (s, 3 H, SiCH₃), 0.39–0.47 (m, 4 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), 0.62–0.69 (m, 4 H, Si(CH(CH₂)₂)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -4.3 (2 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), -1.8 (SiCH₃), 1.6 und 1.7 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 31.2. — EI-MS: *m/z* (%) 160 (10) [M⁺], 119 (100).

C ₇ H ₁₃ ClSi (160.7)	Ber.	C 52.31	H 8.15
	Gef.	C 52.26	H 8.23

Acetyldicyclopropyl(methyl)silan (61)

Eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (3.88 ml, 6.21 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei -78 °C zu einer Lösung von Ethylvinylether (500 mg, 6.93 mmol) in THF (30 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0 °C erwärmt. Dann wurde sie wieder auf -50 °C gekühlt, und **60** wurde (1.00 g, 6.22 mmol) in einer Portion unter Rühren hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt, dann vorsichtig in Wasser (30 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (8 ml) und 1 M Salzsäure (4 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 45 min bei 20 °C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 30 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 15 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 452 mg (2.69 mmol, 43%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.37$ (tt, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.7$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), -0.11 (s, 3 H, SiCH_3), 0.27 – 0.34 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 0.59 – 0.67 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 2.30 (s, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.0$ (SiCH_3), -8.8 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 1.0 und 1.3 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 37.0 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$), 246.6 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.9$. — EI-MS: m/z (%) 153 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 125 (35) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 97 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OSi}$ (168.3)	Ber.	C 64.23	H 9.58
	Gef.	C 64.03	H 9.26

Acetyltricyclopropylsilan (62)

Eine Lösung von Bromcyclopropan (10.7 g, 88.4 mmol) in Diethylether (60 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 0°C zu einer Suspension von Lithium-Granulat (1.30 g, 187 mmol) in Diethylether (60 ml) getropft. Die erhaltene Suspension wurde 30 min bei 20°C gerührt und anschließend unter Rühren innerhalb von 1 h bei 0°C zu einer Lösung von Tetrachlorsilan (5.00 g, 29.4 mmol) in Diethylether (120 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde anschließend 7 h bei 20°C gerührt. In einem zweiten Kolben wurde eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (18.4 ml, 29.4 mmol *tert*-BuLi) unter Rühren innerhalb von 30 min bei -78°C zu einer Lösung von Ethylvinylether (2.12 g, 29.4 mmol) in THF (22 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0°C erwärmt. Dann wurde sie wieder auf -50°C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 10 min bei -50°C zur ersten Reaktionsmischung getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20°C gerührt, dann vorsichtig in Wasser (200 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×75 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (48 ml) und 1 M Salzsäure (24 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 45 min bei 20°C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 100 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck ent-

fernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 2.58 g (13.3 mmol, 45%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.53$ (δ_{X}), 0.41 ($\delta_{\text{AA}'}$) und 0.60 ($\delta_{\text{MM}'}$) (AA'MM'X-System, $^3J_{\text{AA}'}$ = $^3J_{\text{A}'\text{A}}$ = 8.3 Hz, $^3J_{\text{AM}'}$ = $^3J_{\text{A}'\text{M}}$ = 5.3 Hz, $^2J_{\text{AM}}$ = $^2J_{\text{A}'\text{M}'}$ = -3.7 Hz, $^3J_{\text{AX}}$ = $^3J_{\text{A}'\text{X}}$ = 6.9 Hz, $^3J_{\text{MX}}$ = $^3J_{\text{M}'\text{X}}$ = 9.7 Hz, $^3J_{\text{MM}'}$ = $^3J_{\text{M}'\text{M}}$ = 8.5 Hz, 15 H, $\text{Si}(\text{CH}_\text{X}(\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M})_2)_3$, 2.31 (s, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.8$ (3 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3$), 0.9 (6 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3$), 37.7 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$), 246.1 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.5$. — EI-MS: m/z (%) 194 (4) [M^+], 179 (25) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 151 (80) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 69 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (194.4)	Ber.	C 67.98	H 9.34
	Gef.	C 68.05	H 9.38

Acetyldicycloparyl(isopropyl)silan (63)

Eine Lösung von Bromcyclopropan (6.88 g, 56.9 mmol) in Diethylether (20 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 40 min bei 0 °C zu einer Suspension von Lithium-Granulat (900 mg, 130 mmol) in Diethylether (20 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt, und anschließend die erhaltene Suspension unter Rühren innerhalb von 90 min bei 0 °C zu einer Lösung von Trichlorisopropylsilan (4.97 g, 28.0 mmol) in Diethylether (100 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 3 h bei 20 °C gerührt. In einem zweiten Kolben wurde eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (19.0 ml, 30.4 mmol *tert*-BuLi) unter Rühren innerhalb von 10 min bei -78 °C zu einer Lösung von Ethylvinylether (2.95 g, 40.9 mmol) in THF (30 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0 °C erwärmt. Dann wurde sie wieder auf -40 °C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 20 min bei -40 °C zur ersten Reaktionsmischung getropft. Die erhaltene Suspension wurde 24 h bei 20 °C gerührt, dann vorsichtig in Wasser (80 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 \times 70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (64 ml) und 1 M Salzsäure (32 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 100 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 \times 30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungs-

mittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 95:5 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.81 g (9.22 mmol, 33%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.45$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 9.8$ Hz, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 0.32–0.40, 0.41–0.48 und 0.60–0.66 (m, 8 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 1.03–1.06 (m, 7 H, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.27 (s, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.9$ (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 0.9 und 1.5 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 11.8 ($\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 17.9 (2 C, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), 38.5 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$), 246.3 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.8$. — EI-MS: m/z (%) 196 (2) [M^+], 181 (15) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 153 (70) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 43 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (196.4)	Ber.	C 67.28	H 10.27
	Gef.	C 67.11	H 10.43

Acetyl(cyclopropyl)diisopropylsilan (64)

Eine 1.9 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (14.2 ml, 27.0 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei -78 °C zu einer Lösung von Ethylvinylether (2.17 g, 30.1 mmol) in THF (40 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0 °C erwärmt. Dann wurde sie wieder auf -50 °C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 20 min bei -50 °C zu einer Lösung von Dichlordiisopropylsilan (5.00 g, 27.0 mmol) in THF (40 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt. In einem zweiten Kolben wurde eine Lösung von Bromcyclopropan (3.59 g, 29.7 mmol) in Diethylether (20 ml) unter Rühren innerhalb von 30 min bei 0 °C zu einer Suspension von Lithium-Granulat (412 mg, 59.4 mmol) in Diethylether (20 ml) getropft. Die erhaltene Suspension wurde 1 h bei 0 °C gerührt und dann unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zur ersten Reaktionsmischung gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 6 h bei 20 °C gerührt, anschließend vorsichtig in Wasser (120 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×70 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (48 ml) und 1 M Salzsäure (24 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 100 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem

Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 2.11 g (10.6 mmol, 39%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.34$ (δ_{X} , 1 H, $\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 0.46 ($\delta_{\text{AA}'}$, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_A\text{H}_M)_2)_3$) und 0.68 ($\delta_{\text{MM}'}$, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_A\text{H}_M)_2)_3$, AA'MM'X-System, $^3J_{\text{AA}'} = ^3J_{\text{A}'\text{A}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{AM}'} = ^3J_{\text{A}'\text{M}} = 5.3$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = ^2J_{\text{A}'\text{M}'} = -3.8$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{A}'\text{X}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = ^3J_{\text{M}'\text{X}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{MM}'} = ^3J_{\text{M}'\text{M}} = 8.3$ Hz), 1.03–1.05 (m, 12 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.08–1.17 (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 2.27 (s, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.5$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 1.7 (2 C, $\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 11.0 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 18.0 und 18.2 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 38.9 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$), 246.6 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.9$. — EI-MS: m/z (%) 198 (<1) [M^+], 155 (70) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 85 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (198.4) Ber. C 66.60 H 11.18

Gef. C 66.59 H 11.24

Acetyltriisopropylsilan (65)

Verbindung **65** wurde bereits auf analogem Weg [35e] dargestellt, jedoch fehlten hier experimentelle Details und die vollständige Angabe der physikalischen und spektroskopischen Daten, weshalb diese nun an dieser Stelle angegeben werden.

Eine 1.9 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (27.3 ml, 51.9 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei -78 °C zu einer Lösung von Ethylvinylether (4.05 g, 56.2 mmol) in THF (60 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0 °C erwärmt. Dann wurde sie wieder auf -50 °C gekühlt und Chlortriisopropylsilan (10.0 g, 51.9 mmol) wurde in einer Portion hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt, dann vorsichtig in Wasser (200 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (60 ml) und 1 M Salzsäure (30 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 100 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×50 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck

entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 4.45 g (22.2 mmol, 43%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.07\text{--}1.08$ (m, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 1.23–1.32 (m, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 2.23 (s, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.7$ (3 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 18.5 (6 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), 38.8 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$), 246.9 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.4$. — EI-MS: m/z (%) 157 (55) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 59 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (200.4)	Ber.	C 65.93	H 12.07
	Gef.	C 65.60	H 12.21

Chlordicyclopropyl(ethyl)silan (66)

Eine Lösung von Bromcyclopropan (15.2 g, 126 mmol) in Diethylether (40 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei 0 °C zu einer Suspension von Lithium-Granulat (1.80 g, 259 mmol) in Diethylether (40 ml) getropft. Die erhaltene Suspension wurde 90 min bei 20 °C gerührt und anschließend unter Rühren innerhalb von 20 min bei 0 °C zu einer Lösung von Trichlor(ethyl)silan (10.2 g, 62.4 mmol) in Diethylether (80 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 24 h bei 20 °C gerührt und anschließend unter Argon filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Diethylether gewaschen (1 \times 20 ml). Das Filtrat wurde mit der Waschlösung vereinigt und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 5.43 g (31.1 mmol, 50%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 79 °C/20 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.28$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 0.43–0.46 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 0.61–0.65 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 0.78 (q, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 2 H, SiCH_2CH_3), 1.05 (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 3 H, SiCH_2CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.0$ (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 1.3 und 1.4 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 6.8 (SiCH_2CH_3), 8.1 (SiCH_2CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.2$. — EI-MS: m/z (%) 174 (5) [M^+], 145 (70) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 38 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClSi}$ (174.8)	Ber.	C 54.99	H 8.65
	Gef.	C 54.81	H 8.64

Acetyldicyclopropyl(ethyl)silan (67)

Eine 1.9 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (16.5 ml, 31.4 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Ethylvinylether (2.52 g, 35.0 mmol) in THF (45 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dann wurde sie wieder auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und **66** (5.00 g, 28.6 mmol) in einer Portion hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 50\text{ ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (42 ml) und 1 M Salzsäure (21 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 45 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 100 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 75\text{ ml}$) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel $40\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 2.00 g (11.0 mmol, 38%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.41$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.7\text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.8\text{ Hz}$, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 0.32–0.40 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 0.54 (q, $^3J(\text{H,H}) = 8.2\text{ Hz}$, 2 H, SiCH_2CH_3), 0.60–0.67 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 0.97 (t, $^3J(\text{H,H}) = 8.2\text{ Hz}$, 3 H, SiCH_2CH_3), 2.29 (s, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -10.0$ (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 1.15 und 1.24 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 1.3 (SiCH_2CH_3), 7.2 (SiCH_2CH_3), 37.7 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$), 246.6 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = -6.9$. — EI-MS: m/z (%) 167 (30) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 139 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 83 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (182.3)	Ber.	C 65.87	H 9.95
	Gef.	C 65.65	H 10.01

Acetyltrivinylsilan (68)

Eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (11.0 ml, 17.6 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Ethylvinylether (2.40 g, 33.3 mmol) in THF (30 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 5.5 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dann wurde sie wieder auf $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, und eine Lösung von Chlortrivinylsilan (2.50 g, 17.3 mmol) in THF (10 ml) wurde unter Rühren innerhalb von

10 min bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, dann vorsichtig in Wasser (40 ml) gegeben und weitere 5 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($3 \times 30\text{ ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (30 ml) und 1 M Salzsäure (15 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 2 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde Diethylether (20 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 20\text{ ml}$) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel $40\text{--}63\text{ }\mu\text{m}$; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 11 mbar). Ausbeute: 950 mg (6.24 mmol, 36%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.29$ (s, 3 H, SiC(O)CH_3), 5.91 (δ_{A}), 6.17 (δ_{B}) und 6.24 (δ_{C}) (ABC-System, $^3J(\text{A,B}) = 20.5\text{ Hz}$, $^2J(\text{A,C}) = 3.2\text{ Hz}$, $^3J(\text{B,C}) = 14.7\text{ Hz}$, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_\text{B}=\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{C})_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.9$ (SiC(O)CH_3), 130.2 (3 C, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$), 137.8 (3 C, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$), 242.5 (SiC(O)CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -36.8$. — EI-MS: m/z (%) 137 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 109 (95) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 83 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OSi}$ (152.3)	Ber.	C 63.10	H 7.94
	Gef.	C 62.98	H 8.08

1-Acetyl-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan (69)

Eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (40.0 ml, 64.0 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren innerhalb von 30 min bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Ethylvinylether (5.70 g, 79.0 mmol) in THF (50 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 5.5 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dann wurde sie wieder auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, und eine Lösung von 1-Chlor-1,1,2,2,2-pentamethyldisilan (10.5 g, 63.0 mmol) in THF (15 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 20 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, dann vorsichtig in 1 M wässrige Ammoniumchloridlösung (120 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 100\text{ ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem

Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (260 ml) und Wasser (130 ml) versetzt, und es wurden nacheinander gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (11 ml) und 2 M Salzsäure (2.7 ml) hinzugefügt. Die erhaltene Mischung wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde Diethylether (100 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 250 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.55 g (8.89 mmol, 14%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.09 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.24 (s, 6 H, Si(CH₃)₂), 2.23 (s, 3 H, SiC(O)CH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -5.9 (2 C, Si(CH₃)₂), -2.3 (3 C, Si(CH₃)₃), 37.0 (SiC(O)CH₃), 247.7 (SiC(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -24.3 (Si(CH₃)₃), -19.1 (Si(CH₃)₂). — EI-MS: *m/z* (%) 159 (70) [M⁺ - CH₃], 131 (10) [M⁺ - C₂H₃O], 73 (100).

C ₇ H ₁₈ OSi ₂ (174.4)	Ber.	C 48.21	H 10.40
	Gef.	C 48.04	H 10.23

(Chlormethyl)dicyclopropyl(methyl)silan (70)

Eine Lösung von Bromcyclopropan (5.00 g, 41.3 mmol) in Diethylether (20 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Suspension von Lithium-Granulat (580 mg, 83.6 mmol) in Diethylether (20 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt, und anschließend unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C eine Lösung von Dichlor(chlormethyl)methylsilan (3.40 g, 20.8 mmol) in Diethylether (10 ml) zugetropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 45 min bei 20 °C gerührt und dann in Wasser (50 ml) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur 80 °C, 11 mbar). Ausbeute: 1.41 g (8.07 mmol, 39%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = -0.41 (tt, ³*J*(H,H) = 9.8 Hz, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), -0.13 (s, 3 H, SiCH₃), 0.28–0.32 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.55–0.61 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 2.81 (s, 2 H, SiCH₂Cl). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -9.3 (SiCH₃), -8.4 (2 C, Si(CH(CH₂)₂)₂),

0.8 und 1.0 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 29.4 (SiCH₂Cl). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 4.9. — EI-MS: *m/z* (%) 159 (5) [M⁺ – CH₃], 125 (100) [M⁺ – CH₂Cl].

C ₈ H ₁₅ ClSi (174.8)	Ber.	C 54.99	H 8.65
	Gef.	C 54.70	H 8.41

(Acetoxymethyl)dicyclopropyl(methyl)silan (71)

Natriumacetat (2.74 g, 33.4 mmol) wurde unter Rühren zu einer Lösung von **70** (1.14 g, 6.52 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) (5 ml) gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde sie auf 20 °C abgekühlt, und Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 40 ml) wurde hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur 80 °C, 0.5 mbar). Ausbeute: 693 mg (3.49 mmol, 54%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = ¹H NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = –0.48 (tt, ³*J*(H,H) = 9.8 Hz, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, 2 H, Si(CH(CH₂)₂)₂), –0.18 (s, 3 H, SiCH₃), 0.22–0.31 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 0.50–0.60 (m, 4 H, Si(CH(CHH)₂)₂), 2.02 (s, 3 H, SiCH₂OC(O)CH₃), 3.79 (s, 2 H, SiCH₂OC(O)CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = –9.2 (SiCH₃), –8.6 (2 C, (SiCH(CH₂)₂)₂), 0.7 und 0.8 (4 C, Si(CH(CH₂)₂)₂), 20.8 (SiCH₂OC(O)CH₃), 55.9 (SiCH₂OC(O)CH₃), 171.8 (SiCH₂OC(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CDCl₃): δ = 2.7. — EI-MS: *m/z* (%) 198 (1) [M⁺], 183 (30) [M⁺ – CH₃], 157 (95) [M⁺ – C₃H₅], 97 (100).

C ₁₀ H ₁₈ O ₂ Si (198.3)	Ber.	C 60.56	H 9.15
	Gef.	C 60.55	H 8.96

Dicyclopropyl(methyl)propionylsilan (72)

Eine 1.9 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (10.0 ml, 19.0 mmol *tert*-BuLi) wurde unter Rühren bei –78 °C auf einmal zu einer Lösung von (*E/Z*)-1-Ethoxyprop-1-en (1.61 g, 18.7 mmol) in Pentan (20 ml) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 30 min auf 0 °C erwärmt. Anschließend wurde *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) (5.39 g, 46.4 mmol) hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde auf 20 °C erwärmt. Sie wurde noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann wieder auf –78 °C gekühlt. Sodann wurde **60** (3.00 g, 18.7 mmol) unter Rühren innerhalb von 30 min bei –78 °C hinzugegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde weitere 16 h bei 20 °C gerührt, in

Wasser (50 ml) gegeben und 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (32 ml) und 1 M Salzsäure (16 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 45 min bei 20 °C gerührt. Im Anschluss wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 100 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur 40 °C, 0.1 mbar). Ausbeute: 437 mg (2.40 mmol, 13%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.37$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.6$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), -0.11 (s, 3 H, SiCH_3), $0.25\text{--}0.36$ (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), $0.56\text{--}0.68$ (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2$), 0.97 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 3 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.68 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.9$ (SiCH_3), -8.7 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 1.0 und 1.4 (4 C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2$), 6.0 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$), 42.8 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$), 247.4 ($\text{SiC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -7.8$. — EI-MS: m/z (%) 182 (2) [M^+], 153 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 43 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (182.4)	Ber.	C 65.87	H 9.95
	Gef.	C 65.86	H 10.09

1,1,3,3-Tetracyclopropyl-1,3-dimethyldisiloxan (73)

Verbindung **51** (2.60 g, 18.3 mmol) wurde in Wasser/Aceton (v/v = 1:4, 5 ml) gelöst und mit konzentrierter wässriger Salzsäure (3 ml) versetzt. Die entstandene Lösung wurde 30 min bei 20 °C gerührt und anschließend mit Diethylether (50 ml) versetzt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (1×20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 1.62 g (6.08 mmol, 66%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 76 °C/0.03 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.49$ (tt, $^3J(\text{H,H}) = 9.8$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 4 H, $(\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2\text{CH}_3)_2\text{O}$), -0.11 (s, 6 H, $(\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2\text{CH}_3)_2\text{O}$), $0.22\text{--}0.33$ (m, 8 H, $(\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2\text{CH}_3)_2\text{O}$), $0.46\text{--}0.52$ (m, 8 H, $(\text{Si}(\text{CH}(\text{CHH})_2)_2\text{CH}_3)_2\text{O}$). — $^{13}\text{C-NMR}$

(125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -5.0$ (4 C, $(\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2\text{CH}_3)_2\text{O}$), -3.8 (2 C, $(\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2\text{CH}_3)_2\text{O}$), 0.8 (8 C, $(\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_2\text{CH}_3)_2\text{O}$). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.6$. — EI-MS: m/z (%) 251 (70) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 181 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ (266.5)	Ber.	C 63.09	H 9.83
	Gef.	C 62.92	H 9.70

1-Cyclopropyl-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclohexan (74)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (8.80 ml, 15.7 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **77** (500 mg, 2.74 mmol) in THF (15 ml) getropft und die erhaltene Lösung 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (40 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×20 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation weiter gereinigt (Ofentemperatur 70 °C, 0.1 mbar). Ausbeute: 160 mg (807 μmol , 30%) einer farblosen Flüssigkeit. — ^1H -NMR (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.44$ (δ_{X}), 0.33 ($\delta_{\text{AA}'}$) und 0.61 ($\delta_{\text{MM}'}$) (AA'MM'X-System, $^3J_{\text{AA}'}$ = $^3J_{\text{A}'\text{A}}$ = 8.3 Hz, $^3J_{\text{AM}'}$ = $^3J_{\text{A}'\text{M}}$ = 5.1 Hz, $^2J_{\text{AM}}$ = $^2J_{\text{A}'\text{M}'}$ = -3.5 Hz, $^3J_{\text{AX}}$ = $^3J_{\text{A}'\text{X}}$ = 7.0 Hz, $^3J_{\text{MX}}$ = $^3J_{\text{M}'\text{X}}$ = 9.7 Hz, $^3J_{\text{MM}'}$ = $^3J_{\text{M}'\text{M}}$ = 8.5 Hz, 5 H, $\text{SiCH}_\text{X}(\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M})_2$), 0.50–0.70 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.10 (s, 1 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 0.20–1.33 (m, 1 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHH}$), 1.24 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.39–1.61 (m, 3 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CHH})_2\text{CHH}$), 1.72–1.84 (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CHH})_2\text{CH}_2$). — ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.8$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 1.2 (2 C, $\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 7.4 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 24.6 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 28.0 (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 29.7 ($\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 65.0 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -2.5$. — EI-MS: m/z (%) 198 (1) [M^+], 183 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 139 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 111 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (174.4)	Ber.	C 66.60	H 11.18
	Gef.	C 66.49	H 11.14

1-Cyclopropyl-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-silacyclopentan (75)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (1.8 ml, 2.88 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei -55 °C zu einer Lösung von **78** (471 mg, 2.80 mmol) in

THF (7 ml) getropft und die erhaltene Lösung 3 h bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (6.50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($3 \times 15\text{ ml}$) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 15–40 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 100 mg (543 μmol , 19%) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.30$ (δ_{X}), 0.22 ($\delta_{\text{AA}'}$) und 0.61 ($\delta_{\text{MM}'}$) (AA'MM'X-System, $^3J_{\text{AA}'}$ = $^3J_{\text{A}'\text{A}}$ = 8.4 Hz, $^3J_{\text{AM}'}$ = $^3J_{\text{A}'\text{M}}$ = 5.1 Hz, $^2J_{\text{AM}}$ = $^2J_{\text{A}'\text{M}'}$ = -3.7 Hz, $^3J_{\text{AX}}$ = $^3J_{\text{A}'\text{X}}$ = 6.8 Hz, $^3J_{\text{MX}}$ = $^3J_{\text{M}'\text{X}}$ = 9.7 Hz, $^3J_{\text{MM}'}$ = $^3J_{\text{M}'\text{M}}$ = 8.6 Hz, 5 H, $\text{SiCH}_x(\text{CH}_A\text{H}_M)_2$, 0.24–0.35 (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CHHCH}_2)_2$), 0.50–0.58 (m, 2 H, $\text{Si}(\text{CHHCH}_2)_2$), 1.11 (s, 1 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (s, 6 H, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 1.41–1.63 (m, 4 H, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -9.4$ ($\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 1.1 (2 C, $\text{SiCH}(\text{CH}_2)_2$), 7.2 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 27.5 (2 C, $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 28.0 (2 C, $\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 64.8 ($\text{SiC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.6$. — EI-MS: m/z (%) 169 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 125 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 97 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (184.4)	Ber.	C 65.15	H 10.94
	Gef.	C 64.89	H 10.69

1-Acetyl-1-cyclopropyl-1-silacyclohexan (77)

Eine Lösung von Bromcyclopropan (1.33 g, 11.0 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Suspension von Lithium-Granulat (0.16 g, 23.1 mmol) in Diethylether (10 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend weitere 90 min bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dann wurde die Reaktionsmischung unter Rühren innerhalb von 12 min bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 1,1-Dichlorsilacyclohexan (1.40 g, 8.28 mmol) in Diethylether (20 ml) getropft. Die resultierende Lösung wurde 20 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. In einem zweiten Kolben wurde eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (5.50 ml, 8.80 mmol *tert*-BuLi) unter Rühren innerhalb von 30 min bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Ethylvinylether (738 mg, 10.1 mmol) in THF (10 ml) getropft. Anschließend wurde die resultierende Reaktionsmischung innerhalb von 5 h auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dann wurde sie wieder auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und unter Rühren innerhalb von 20 min bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu der ersten Reaktionslösung getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, dann vorsichtig in Wasser (30 ml) gegeben und weitere 10 min

gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (22 ml) und 1 M Salzsäure (11 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 20 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 690 mg (3.78 mmol, 46%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = –0.33 (δ_X), 0.30 (δ_{AA'}) und 0.65 (δ_{MM'}) (AA'MM'X-System, ³J_{AA'} = ³J_{A'A} = 8.9 Hz, ³J_{AM'} = ³J_{A'M} = 5.3 Hz, ²J_{AM} = ²J_{A'M} = –3.9 Hz, ³J_{AX} = ³J_{A'X} = 6.9 Hz, ³J_{MX} = ³J_{M'X} = 9.7 Hz, ³J_{MM'} = ³J_{M'M} = 9.0 Hz, 5 H, SiCH_X(CH_AH_M)₂, 0.51–0.59 (m, 2 H, Si(CHHCH₂)₂CH₂), 0.81–0.88 (m, 2 H, Si(CHHCH₂)₂CH₂), 1.18–1.28 (m, 1 H, Si(CH₂CH₂)₂CHH), 1.43–1.58 (m, 3 H, Si(CH₂CHH)₂CHH), 1.72–1.81 (m, 2 H, (CH₂CHH)₂CH₂), 2.29 (s, 3 H, SiC(O)CH₃). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = –8.4 (SiCH(CH₂)₂), 1.6 (2 C, SiCH(CH₂)₂), 8.5 (2 C, Si(CH₂CH₂)₂CH₂), 24.2 (2 C, Si(CH₂CH₂)₂CH₂), 29.4 (Si(CH₂CH₂)₂CH₂), 36.9 (SiC(O)CH₃), 247.0 (SiC(O)CH₃). — ²⁹Si-NMR (79.5 MHz, CDCl₃): δ = –12.7. — EI-MS: *m/z* (%) 182 (3) [M⁺], 167 (15) [M⁺ – CH₃], 111 (100).

C ₁₀ H ₁₈ OSi (182.3)	Ber.	C 65.87	H 9.95
	Gef.	C 65.99	H 9.97

1-Acetyl-1-cyclopropyl-1-silacyclopentan (78)

Eine Lösung von Bromcyclopropan (4.34 g, 35.9 mmol) in Diethylether (35 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Suspension von Lithium-Granulat (530 mg, 76.4 mmol) in Diethylether (35 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von 1,1-Dimethoxysilacyclopentan (4.95 g, 33.8 mmol) in Diethylether (70 ml) getropft. Die resultierende Lösung wurde 3.5 h bei 20 °C gerührt. In einem zweiten Kolben wurde eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (23.0 ml, 36.8 mmol *tert*-BuLi) unter Rühren innerhalb von 30 min bei –88 °C zu einer Lösung von Ethylvinylether (3.02 g, 41.9 mmol) in THF (30 ml) getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung innerhalb von 3 h auf 0 °C

erwärmt. Dann wurde sie wieder auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und unter Rühren innerhalb von 20 min bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu der ersten Reaktionslösung getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, vorsichtig in Wasser (120 ml) gegeben und weitere 15 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 100\text{ ml}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit einer Mischung aus Aceton (64 ml) und 1 M Salzsäure (32 ml) versetzt, und die erhaltene Mischung wurde 1 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Dann wurde Wasser/Diethylether (1:1 (v/v), 160 ml) hinzugefügt, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($2 \times 50\text{ ml}$) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 800 mg (4.75 mmol, 14%^[62]) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.17$ (δ_{X}), 0.29 ($\delta_{\text{AA}'}$) und 0.70 ($\delta_{\text{MM}'}$) (AA'MM'X-System, $^3J_{\text{AA}'}$ = $^3J_{\text{A}'\text{A}}$ = 8.3 Hz, $^3J_{\text{AM}'}$ = $^3J_{\text{A}'\text{M}}$ = 5.3 Hz, $^2J_{\text{AM}}$ = $^2J_{\text{A}'\text{M}'}$ = -3.9 Hz, $^3J_{\text{AX}}$ = $^3J_{\text{A}'\text{X}}$ = 6.9 Hz, $^3J_{\text{MX}}$ = $^3J_{\text{M}'\text{X}}$ = 9.7 Hz, $^3J_{\text{MM}'}$ = $^3J_{\text{M}'\text{M}}$ = 8.3 Hz, 5 H, SiCH(CH_AH_M)₂), 0.47–0.57 (m, 2 H, Si(CHHCH₂)₂), 0.68–0.78 (m, 2 H, Si(CHHCH₂)₂), 1.49–1.64 (m, 1 H, Si(CH₂CH₂)₂), 2.32 (s, 3 H, SiC(O)CH₃). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.9$ (SiCH(CH₂)₂), 1.8 (2 C, SiCH(CH₂)₂), 8.4 (2 C, Si(CH₂CH₂)₂), 27.2 (2 C, Si(CH₂CH₂)₂), 37.0 (SiC(O)CH₃), 246.3 (SiC(O)CH₃). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.5$. — EI-MS: *m/z* (%) 168 (3) [M^+], 153 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 125 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 97 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OSi}$ (168.3)

1,1,1-Tricyclopropyl-2-methylpropan-2-ol (87)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (9.00 ml, 14.4 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von **96** (650 mg, 3.65 mmol) in THF (15 ml) getropft und die erhaltene Lösung 16 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (30 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ($3 \times 30\text{ ml}$) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die rele-

vanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 425 mg (2.19 mmol, 60%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 37–38 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.23$ ($\delta_{\text{AA}'}$), 0.49 ($\delta_{\text{MM}'}$) und 0.53 (δ_{X}) (AA'MM'X-System, $^3J_{\text{AA}'} = ^3J_{\text{A}'\text{A}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{AM}'} = ^3J_{\text{A}'\text{M}} = 5.6$ Hz, $^2J_{\text{AM}} = ^2J_{\text{A}'\text{M}'} = -4.3$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{A}'\text{X}} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{MX}} = ^3J_{\text{M}'\text{X}} = 5.9$ Hz, $^3J_{\text{MM}'} = ^3J_{\text{M}'\text{M}} = 9.4$ Hz, 15 H, $\text{C}(\text{CH}_\text{X}(\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{M})_2)_3$, 1.36 (s, 6 H, $\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (s, 1 H, $\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.4$ (6 C, $\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3$), 10.4 (3 C, $\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3$), 26.0 (2 C, $\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$), 40.1 ($\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_2)_2)_3$), 79.2 ($\text{CC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$). — EI-MS: 93 (70) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$], 135 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$].

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ (194.3)	Ber.	C 80.35	H 11.41
	Gef.	C 80.10	H 11.42

3,3-Dicyclopropyl-2-methylbutan-2-ol (**88**)

Methode A: Phosphorpentoxid (1.80 g, 12.7 mmol) wurde unter Rühren bei 0 °C in einer Portion zu einer Lösung von **100** (1.23 g, 5.34 mmol) in Dichlormethan (15 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 1 h bei 20 °C gerührt, dann in konzentrierte Natriumchloridlösung/Diethylether (1:1 (v/v), 50 ml) gegeben und weitere 10 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton (35 ml) aufgenommen und Ozon wurde unter Rühren 1.5 h bei 0 °C durch die Lösung geblubbert. Der Verbrauch des Edukts wurde per GC-Kontrolle verfolgt. Durch die Reaktionsmischung wurde im Anschluss 10 min bei 0 °C Argon geblubbert. Dann wurde Jones Reagenz (frisch hergestellt aus Chrom(VI)oxid (2.30 g, 23.0 mmol), konzentrierter Schwefelsäure (3.5 ml) und Wasser (6.0 ml)) hinzugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 2.5 h bei 20 °C gerührt. Im Anschluss wurden Aceton (15 ml) und Isopropanol (7 ml) nacheinander hinzugefügt, und die erhaltene Mischung wurde 10 min bei 20 °C gerührt. Sodann wurde Diethylether (50 ml) hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (10 ml) aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (16 ml) aufgenommen, und eine 1.6 M Lösung von Methylithium in Diethylether (16.0 mL, 25.6 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10

min bei 0 °C hinzugegropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 16 h bei 20 °C gerührt, anschließend in Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2 × 40 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen (15 ml) und eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (8.00 ml, 12.8 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C hinzugefügt. Die erhaltene Mischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt, anschließend vorsichtig in Wasser (40 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2 × 30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 µm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 60–80 °C, 0.5 mbar) weiter gereinigt. Ausbeute: 23.0 mg (137 µmol, 3% bezogen auf **100**) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.19–0.31 (m, 8 H, C(CH(CH₂)₂)₂), 0.42 (s, 3 H, C(CH(CH₂)₂)₂CH₃), 0.71–0.81 (m, 2 H, C(CH(CH₂)₂)₂), 1.27 (s, 6 H, CC(OH)(CH₃)₂), 1.83 (s, 1 H, CC(OH)(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –0.4 und 0.4 (4 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 12.6 (C(CH(CH₂)₂)₂CH₃), 14.9 (2 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 25.8 (2 C, CC(OH)(CH₃)₂), 40.2 (C(CH(CH₂)₂)₂CH₃), 77.5 (CC(OH)(CH₃)₂). — EI-MS: *m/z* (%) 109 (50) [M⁺ – C₃H₇O], 67 (100).

C ₁₁ H ₂₀ O (168.3)	Ber.	C 78.51	H 11.98
	Gef.	C 78.21	H 11.87

Methode B: Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (8.00 ml, 12.8 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von rohem **101** (230 mg, siehe Synthese von **101**) in Diethylether (10 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 90 min bei 20 °C gerührt, anschließend vorsichtig in Wasser (30 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (10 ml) aufgenommen und eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (6.00 ml, 9.60 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zugetropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt, anschließend vorsichtig in

Wasser (50 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2×30 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 120 mg (713 μmol , 17% bezogen auf **104**) einer farblosen Flüssigkeit. Die Physikalischen und spektroskopischen Daten des Produkts stimmten mit denen des gemäß *Methode A* erhaltenen Produktes überein.

1,1',1'',1'''-Ethen-1,1,2,2-tetrayltetracyclopropan (91)

Verbindung **91** wurde gemäß Lit. [49] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

C ₁₄ H ₂₀ (188.3)	Ber.	C 89.29	H 10.71
	Gef.	C 89.11	H 10.50

2,2,3,3-Tetracyclopropyl-oxiran (92)

Verbindung **92** wurde gemäß Lit. [50] dargestellt. Die physikalischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. Die spektroskopischen Daten wurden in der Literatur nicht vollständig angegeben und werden daher an dieser Stelle angeführt:

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.34–0.62 (m, 16 H, ((CH₂)₂CH)₄), 1.04 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 4 H, ((CH₂)₂CH)₄). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 2.96 und 2.99 (8 C, CH(CH₂)₂), 12.0 (2 C, CH(CH₂)₂), 67.4 (2 C, C-O-C). — EI-MS: *m/z* (%) 135 (80) [M⁺ – C₄H₅O], 79 (100).

C ₁₄ H ₂₀ O (204.3)	Ber.	C 82.30	H 9.87
	Gef.	C 82.14	H 9.92

1,2,2,2-Tetracyclopropyl-ethanon (93)

Verbindung **93** wurde gemäß Lit. [50] dargestellt. Die physikalischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. Die spektroskopischen Daten wurden in der Literatur nicht vollständig angegeben und werden daher an dieser Stelle angeführt:

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 ($\delta_{AA'}$) 0.61 ($\delta_{MM'}$) und 0.70 (δ_X); AA'MM'X-System, ³J_{AA'}} = ³J_{A'A}} = 9.5 Hz, ³J_{AM'}} = ³J_{A'M}} = 5.8 Hz, ²J_{AM}} = ²J_{A'M'}} = –4.6 Hz, ³J_{AX}} = ³J_{A'X}} = 8.6 Hz, ³J_{MX}} = ³J_{M'X}} = 5.7 Hz, ³J_{MM'}} = ³J_{M'M}} = 9.5 Hz, 15 H, C(CH_X(CH_AH_M)₂)₃, 0.80

($\delta_{AA'}$) 0.94 ($\delta_{MM'}$) und 2.51 (δ_X) (AA'MM'X-System, $^3J_{AA'} = ^3J_{A'A} = 9.0$ Hz, $^3J_{AM'} = ^3J_{A'M} = 6.9$ Hz, $^2J_{AM} = ^2J_{A'M'} = -3.3$ Hz, $^3J_{AX} = ^3J_{A'X} = 7.8$ Hz, $^3J_{MX} = ^3J_{M'X} = 4.6$ Hz, $^3J_{MM'} = ^3J_{M'M} = 9.4$ Hz, 5 H, C(O)CH_X(CH_AH_M)₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.6$ (6 C, C(CH(CH₂)₂)₃), 11.1 (2 C, C(O)CH(CH₂)₂), 12.7 (3 C, C(CH(CH₂)₂)₃), 17.4 (C(O)CH(CH₂)₂), 49.7 (C(CH(CH₂)₂)₃), 213.9 (C(O)CH(CH₂)₂). — EI-MS: m/z (%) 135 (80) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$], 79 (100).

C ₁₀ H ₂₀ O (204.3)	Ber.	C 82.30	H 9.87
	Gef.	C 82.15	H 9.97

1,1',1''-[(2E)-5-Brom-2-methylpent-2-en-1,1,1-triyl]tricyclopropan (95)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (16.0 ml, 25.6 mmol MeLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **93** (2.60 g, 12.7 mmol) in THF (16 ml) getropft und die erhaltene Lösung 45 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung vorsichtig in Wasser (30 ml) gegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 25 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether (20 ml) aufgenommen. Ein Lösung von Phosphortribromid (900 mg, 3.33 mmol) in Diethylether (20 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 5 min bei 0 °C zugetropft. Die erhaltene Lösung wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend in Wasser (30 ml) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 2.50 g (8.83 mmol, 70% bezogen auf **93**) einer farblosen Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.21$ – 0.32 (m, 6 H, C(CH(CHH)₂)₃), 0.38 – 0.47 (m, 9 H, C(CH(CHH)₂)₃), 1.75 (dt, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, $^5J(\text{H,H}) = 0.5$ Hz, 3 H, CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br), 2.59 (dtq, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, $^5J(\text{H,H}) = 0.5$ Hz, 2 H, CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br), 3.35 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 2 H, CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br), 5.63 (tq, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, $^5J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 1 H, CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.8$ (6 C, C(CH(CH₂)₂)₃), 14.4 (CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br), 14.7 (3 C, C(CH(CH₂)₂)₃), 31.8 (CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br), 33.2 (CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br), 41.0 (C(CH(CH₂)₂)₃), 121.2 (CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br), 145.1 (CC(CH₃)=CHCH₂CH₂Br). — EI-MS: m/z (%) 254 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 226 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 147 (50) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$], 133 (100).

C ₁₅ H ₂₃ Br (283.3)	Ber.	C 63.61	H 8.18
	Gef.	C 63.68	H 8.38

1,1,1-Tricyclopropyl-propan-2-on (96)

Durch eine Lösung von **95** (2.50 g, 8.83 mmol) in Dichlormethan (60 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 2 h bei 0 °C Ozon geblubbert. Der Verbrauch des Edukts wurde per GC-Kontrolle verfolgt. Die erhaltene Mischung wurde auf Zinkstaub (3.50 g, 53.5 mmol) geschüttet, und anschließend wurde Essigsäure (6.29 g, 105 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 25 min bei 20 °C gerührt. Dann wurde die Lösung dekantiert, und die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Wasser (1 × 20 ml) und gesättigter, wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung (2 × 20 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 µm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 650 mg (3.65 mmol, 41%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (δ_{AA'}, 6 H, C(CH(CH_AH_M)₂)₃), 0.50 (δ_{MM'}, 6 H, C(CH(CH_AH_M)₂)₃) und 0.57 (δ_X, 3 H, C(CH(CH₂)₂)₃, AA'MM'X-System, ³J_{AA'} = ³J_{A'A} = 9.4 Hz, ³J_{AM'} = ³J_{A'M} = 5.8 Hz, ²J_{AM} = ²J_{A'M} = -4.6 Hz, ³J_{AX} = ³J_{A'X} = 8.6 Hz, ³J_{MX} = ³J_{M'X} = 5.7 Hz, ³J_{MM'} = ³J_{M'M} = 9.5 Hz), 2.26 (s, 3 H, CC(O)CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 0.5 (6 C, C(CH(CH₂)₂)₃), 12.2 (3 C, C(CH(CH₂)₂)₃), 27.2 (CC(O)CH₃), 49.5 (C(CH(CH₂)₂)₃), 212.8 (CC(O)CH₃). — EI-MS: *m/z* (%) 135 (80) [M⁺ - C₂H₃O], 43 (100).

C ₁₂ H ₁₈ O (178.3)	Ber.	C 80.85	H 10.18
	Gef.	C 80.48	H 10.44

3,3-Dicyclopropyl-acrylonitril (97)

Verbindung **97** wurde gemäß Lit. [51] dargestellt. Die physikalischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. Die spektroskopischen Daten wurden in der Literatur nicht vollständig angegeben und werden daher an dieser Stelle angeführt:

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 7.3 und 8.0 (4 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 11.7 und 17.2 (2 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 89.4 (C=CHCN), 118.2 (C=CHCN), 170.9 (C=CHCN). — EI-MS: *m/z* (%) 133 (50) [M⁺], 118 (40) [M⁺ - CH₃], 91 (100).

C ₉ H ₁₁ N (133.2)	Ber.	C 81.16	H 8.32	N 10.52
	Gef.	C 80.84	H 8.31	N 10.39

3,3-Dicyclopropyl-propenal (98)

Eine 1.1 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Cyclohexan (63.8 ml, 70.2 mmol DiBAH) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min bei 0 °C zu einer Lösung von **97** (5.71 g, 42.9 mmol) in THF (60 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 20 °C gerührt und anschließend vorsichtig nacheinander bei 0 °C mit gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung (20 ml) und 9% H₂SO₄ (25 ml) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert, und der Filterkuchen wurde mit Ethylacetat (2 × 50 ml) gewaschen. Die Phasen des Filtrats wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2 × 40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 4.06 g (29.8 mmol, 69%) eines kristallinen Feststoffs. Smp. 38 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.60–0.63 (m, 2 H, C(CH(CHH)₂)_a), 0.82–0.86 (m, 2 H, C(CH(CHH)₂)_a), 0.95–1.04 (m, 5 H, C(CH(CH₂)₂)_b), C(CH(CH₂)₂)_a), 2.48–2.53 (m, 1 H, C(CH(CH₂)₂)_b), 5.55 (d, ²J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, C=CHC(O)H), 10.15 (d, ²J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H, C=CHC(O)H). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 7.7 (2 C, C(CH(CH₂)₂)_a), 9.3 (2 C, C(CH(CH₂)₂)_b), 12.2 C(CH(CH₂)₂)_b), 13.7 C(CH(CH₂)₂)_a), 122.3 (C=CHC(O)H), 170.9 (C=CHC(O)H), 190.8 (C=CHC(O)H). — EI-MS: *m/z* (%) 121 (12) [M⁺ – CH₃], 108 (62) [M⁺ – C₂H₄], 107 (20) [M⁺ – CHO], 79 (100).

C ₉ H ₁₂ O (136.2)	Ber.	C 79.37	H 8.88
	Gef.	C 79.29	H 8.85

3,3-Dicyclopropyl-butyrinaldehyd (99)

Eine 1.6 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (73.0 ml, 117 mmol MeLi) wurde unter Rühren bei –85 °C zu einer Suspension von Kupfer(I)iodid (11.5 g, 60.4 mmol) in Diethylether (200 ml) getropft. Die Mischung wurde innerhalb von 100 min auf –35 °C erwärmt und anschließend wieder auf –85 °C abgekühlt. Dann wurde eine Lösung von **98** (2.70 g, 19.8 mmol) in Diethylether (20 ml) unter Rühren innerhalb von 20 min bei dieser Temperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf –40 °C erwärmt und danach auf gesättigte, wässrige Ammoniumchloridlösung/konzentrierte Ammoniak-Lösung (5:3 (v/v), 500 ml) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand

wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 900 mg (5.91 mmol, 30%, Reinheit: ca. 95%, GC-Analyse^[63]) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.24–0.38 (m, 8 H, C(CH(CH)₂)₂), 0.67–0.78 (m, 2 H, C(CH(CH)₂)₂), 0.67 (s, 3 H, CCH₃), 2.29 (d, ²J_{HH} = 4.5 Hz, 2 H, CCH₂C(O)H), 9.96 (t, ²J_{HH} = 4.5 Hz, 1 H, CCH₂C(O)H). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 und 0.7 (4 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 19.5 (2 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 19.5 (CCH₃), 34.8 (C(CH(CH₂)₂)₂), 55.7 (CCH₂C(O)H), 204.6 (CCH₂C(O)H). — EI-MS: *m/z* (%) 137 (10) [M⁺ – CH₃], 109 (20) [M⁺ – C₂H₃O], 67 (100).

C₁₀H₁₆O (152.23)

3,3-Dicyclopropyl-1-phenylbutan-1-ol (**100**)

Eine 2.0 M Lösung von Phenyllithium in Di-*n*-butylether (6.70 ml, 13.4 mmol PhLi) wurde unter Rühren innerhalb von 10 min. bei 0 °C zu einer Lösung von **99** (1.35 g, 8.87 mmol) in Diethylether (15 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt und dann vorsichtig in Wasser (50 ml) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 40 ml) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm ; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 1.23 g (5.34 mmol, 60%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.23–0.41 (m, 8 H, C(CH(CH₂)₂)₂), 0.59 (s, 3 H, C(CH(CH₂)₂)₂CH₃), 0.68–0.79 (m, 2 H, C(CH(CH₂)₂)₂), 1.70, 1.82 und 5.08 (ABX-System, ²J_{AB} = 14.5 Hz, ³J_{AX} = 2.9 Hz, ³J_{BX} = 8.8 Hz, 3 H, CCH_AH_BCH_X(OH)Ph), 7.21–7.26 (m, 1 H, *H*-4), 7.31–7.38 (m, 4 H, *H*-2, *H*-3). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –0.7, –0.1, 0.6 und 1.0 (4 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 18.7 und 20.1 (2 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 19.4 (C(CH(CH₂)₂)₂CH₃), 33.5 (C(CH(CH₂)₂)₂CH₃), 52.5 (CCH₂CH(OH)Ph), 71.7 (CCH₂CH(OH)Ph), 125.7 und 128.4 (4 C, C-2/C-6, C-3/C-5), 127.1 (C-4), 146.2 (C-1).

C₁₆H₂₂O (230.4)

Ber. C 83.43 H 9.63

Gef. C 82.50 H 9.63

2,2-Dicyclopropyl-propionsäure (101)

Durch eine Lösung von **104** (0.57 g, 4.18 mmol) in Aceton (35 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 75 min bei 0 °C Ozon geblubbert. Der Verbrauch des Edukts wurde per GC-Kontrolle verfolgt. Durch die Reaktionsmischung wurde im Anschluss 10 min bei 0 °C Argon geblubbert. Dann wurde Jones Reagenz (frisch hergestellt aus Chrom(VI)oxid (1.60 g, 16.0 mmol), konzentrierter Schwefelsäure (1.4 ml) und Wasser (5.1 ml)) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 h bei 20 °C gerührt, dann mit Aceton (10 ml) und Isopropanol (6 ml) versetzt und weitere 20 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde Diethylether (25 ml) hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Verbindung **61** wurde stets ohne Aufreinigung im nächsten Schritt weiter umgesetzt. Eine analytische Probe wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 90–110 °C, 0.25 mbar) als farbloser, kristalliner Feststoff gewonnen. Smp. 47–48 °C. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.32–0.44 (m, 8 H, C(CH(CH₂)₂)₂), 0.80 (s, 3 H, CCH₃), 0.99–1.06 (m, 2 H, C(CH(CH₂)₂)₂), 11.61 (br. s, 1 H, CO₂H). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 0.2 und 1.0 (4 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 16.1 (CCH₃), 17.2 (2 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 43.9 (C(CH(CH₂)₂)₂), 183.5 (CO₂H). — EI-MS: *m/z* (%) 109 (75) [M⁺ – CO₂H], 67 (100).

C ₉ H ₁₄ O ₂ (154.2)	Ber.	C 70.10	H 9.15
	Gef.	C 70.02	H 9.11

3,3-Dicyclopropylprop-2-en-1-ol (102)

Eine Lösung von **98** (530 mg, 3.89 mmol) in Diethylether (5 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren mit Lithiumaluminiumhydrid (74.0 mg, 1.95 mmol) versetzt, und die Reaktionsmischung wurde 40 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden nacheinander gesättigte wässrige Natriumsulfatlösung (5 ml) und Diethylether (5 ml) bei 0 °C hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 470 mg (3.40 mmol, 87%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.32–0.37 (m, 2 H, C(CH(CHH)₂)_a), 0.50–0.56 (m, 2 H, C(CH(CHH)₂)_a), 0.62–0.69 (m, 2 H, C(CH(CHH)₂)_b), 0.70–0.76 (m, 2 H, C(CH(CHH)₂)_b), 0.88–0.98 (m, 1 H, C(CH(CH₂)₂)_a), 1.32 (s, 1 H, C=CHCH₂OH), 1.62–1.71 (m, 1 H, C(CH(CH₂)₂)_b), 4.27 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H, C=CHCH₂OH), 5.29 (tdd, ³J(H,H) = 6.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1 H, C=CHCH₂OH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 4.9 (2 C, C(CH(CH₂)₂)_a), 5.3 (2 C,

C(CH(CH₂)₂)_b), 12.5 und 12.6 (C(CH(CH₂)₂)₂), 59.0 (C=CHCH₂COH), 121.6 (C=CHCH₂OH), 144.3 (C=CHCH₂OH). — EI-MS: *m/z* (%) 138 (15) [M⁺], 79 (100).

C ₉ H ₁₄ O (138.2)	Ber.	C 78.21	H 10.21
	Gef.	C 77.96	H 10.16

3,3-Dicyclopropylallylacetat (**103**)

Zu einer Lösung von **102** (470 mg, 3.40 mmol) in Dichlormethan (6.0 ml) wurden nacheinander bei 0 °C unter Rühren Essigsäureanhydrid (381 mg, 3.73 mmol), Triethylamin (447 mg, 4.42 mmol) und 4-(Dimethylamino)pyridin (20.0 mg, 164 μmol) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 40 min bei 20 °C gerührt und dann in gesättigte, wässrige Ammoniumchloridlösung (10 ml) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 μm; Eluens, *n*-Hexan/Ethylacetat 90:10 (v/v)). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 470 mg (2.61 mmol, 77%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.33–0.43 (m, 2 H, C(CH(CHH)₂)_a), 0.51–0.57 (m, 2 H, C(CH(CHH)₂)_a), 0.65–0.77 (m, 4 H, C(CH(CH₂)₂)_b), 0.91–1.01 (m, 1 H, C(CH(CH₂)₂)_a), 1.61–1.70 (m, 1 H, C(CH(CH₂)₂)_b), 2.03 (s, 3 H, C=CHCH₂OC(O)CH₃), 4.71 (dd, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, ⁵*J*(H,H) = 0.80 Hz, 2 H, C=CHCH₂OC(O)CH₃), 5.22 (tdd, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 1 H, C=CHCH₂OC(O)CH₃). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 5.0 (2 C, C(CH(CH₂)₂)_a), 5.4 (2 C, C(CH(CH₂)₂)_b), 12.7 (C(CH(CH₂)₂)_b), 12.8 (C(CH(CH₂)₂)_a), 21.1 (C=CHCH₂OC(O)CH₃), 61.2 (C=CHCH₂OC(O)CH₃), 116.5 (C=CHCH₂OC(O)CH₃), 146.6 (C=CHCH₂OC(O)CH₃), 171.2 (C=CHCH₂OC(O)CH₃). — EI-MS: *m/z* (%) 180 (2) [M⁺], 43 (100).

C ₁₁ H ₁₆ O ₂ (180.2)	Ber.	C 73.30	H 8.95
	Gef.	C 73.24	H 8.97

But-3-en-2,2-diylidicyclopropan (**104**)

Eine Suspension von Kupfer(I)iodid (27.0 g, 142 mmol) in THF (200 ml) wurde bei 0 °C unter Rühren mit Lithiumbromid (12.0 g, 138 mmol) versetzt. Die Mischung wurde bei dieser Temperatur 10 min gerührt. Anschließend wurde eine 3.0 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (47.0 ml, 141 mmol MeMgBr) unter Rühren innerhalb von 20 min bei

0 °C hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde mit THF (35 ml) versetzt, und die erhaltene Suspension wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurde sie auf –15 °C gekühlt, und eine Lösung von **103** (2.49 g, 13.8 mmol) in THF (60 ml) wurde unter Rühren innerhalb von 5 min bei –15 °C zugetropft. Die erhaltene Suspension wurde innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt und dann 1 h gerührt. Anschließend wurde sie vorsichtig in gesättigte wässrige Ammoniumchloridlösung (350 ml) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit *n*-Pentan (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel 40–63 µm; Eluens, *n*-Pentan). Die relevanten Produktfraktionen (GC-Kontrolle) wurden vereinigt, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 650 mg (4.77 mmol, 35%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.17–0.30 (m, 8 H, C(CH(CH₂)₂)₂), 0.64–0.73 (m, 2 H, C(CH(CH₂)₂)₂), 1.81 (s, 3 H, CCH₃), 4.95 (dd, ³J(H,H) = 10.8 Hz, ²J(H,H) = 1.8 Hz, 1 H, CCH=CHH), 5.04 (dd, ³J(H,H) = 17.5 Hz, ²J(H,H) = 1.8 Hz, 1 H, CCH=CHH), 5.57 (dd, ³J(H,H) = 10.8 Hz, ³J(H,H) = 17.5 Hz, 1 H, CCH=CHH). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = –0.3 und 0.0 (4 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 19.2 (2 C, C(CH(CH₂)₂)₂), 21.7 (CCH₃), 37.4 (C(CH(CH₂)₂)₂), 112.6 (CCH=CH₂), 144.0 (CCH=CH₂). — EI-MS: *m/z* (%) 121 (2) [M⁺ – CH₃], 108 (20) [M⁺ – C₂H₄], 93 (100).

C ₁₀ H ₁₆ (136.2)	Ber.	C 88.16	H 11.84
	Gef.	C 86.98	H 11.56

(4-Methylphenyl)trimethylgerman (**105**)

Die Darstellung von **105** erfolgte in Analogie zu Lit. [52a]. Die physikalischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den in Lit. [52b,c] angegebenen Werten überein.

C ₁₀ H ₁₆ Ge (208.9)	Ber.	C 57.51	H 7.72
	Gef.	C 57.23	H 7.75

[4-(Brommethyl)phenyl]trimethylgerman (**106**)

N-Bromsuccinimid (2.30 g, 12.9 mmol) und **105** (2.65 g, 12.7 mmol) wurden in Tetrachlorkohlenstoff (45 ml) gelöst. Die gerührte Lösung wurde mit Dibenzoylperoxid (20.0 mg, 82.5 µmol) versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf 20 °C abgekühlt und erneut unter Rühren mit *N*-Bromsuccinimid (1.00 g, 5.62 mmol) versetzt. Es wurde erneut 90 min unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 20 °C abgekühlt, und das Lösungs-

mittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde in je 20 ml Wasser und Diethylether gelöst. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 1.10 g (3.82 mmol, 30%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 60 °C/0.26 mbar. — ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (s, 9 H, Ge(CH₃)₃), 4.48 (s, 2 H, CH₂Br), 7.36 (δ_{AA'}, 2 H, CHCCH₂) und 7.45 (δ_{XX'}, 2 H, GeCCH, AA'XX'-System, ⁴J_{XX'} = 1.4, ³J_{AX} = ³J_{A'X'} = 7.6, ⁵J_{AX'} = ⁵J_{A'X} = 0.6, ⁴J_{AA'} = 1.9 Hz). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -1.9 (3 C, Ge(CH₃)₃), 33.6 (CH₂Br), 128.4 (2 C, CHCCH₂Br), 133.4 (2 C, GeCCH), 137.6 (GeCCH), 143.3 (CHCCH₂). — EI-MS: *m/z* (%) 288 (5) [M⁺], 273 (100).

C ₁₀ H ₁₅ BrGe (287.7)	Ber.	C 41.74	H 5.25
	Gef.	C 41.90	H 5.01

Acetaldehyd-dimethylhydrazon (107)

Die Darstellung von **107** erfolgte in Analogie zu Lit. [56]. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

3-[4-(Trimethylgermyl)phenyl]propansäure (109)

Kaliumpermanganat (150 mg, 949 μmol) wurde in Aceton/Wasser 1:1 (1.5 ml) gelöst und auf ca. 40 °C erwärmt. Die Lösung wurde in eine auf 60 °C erwärmte, gerührte Lösung von Germa-bourgeonal (**18c**, 100 mg, 399 μmol) in Aceton (1 ml) überführt. Die violette Reaktionsmischung wurde 15 min zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene braune Feststoff wurde abzentrifugiert, und die verbleibende Lösung wurde auf 1 ml eingeeengt. Die wässrige Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure (0.25 ml) angesäuert und 10 min gerührt. Ein farbloser Feststoff fiel aus. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze abgenommen. Der weiße Feststoff wurde in siedendem Hexan (1 ml) aufgenommen. Die entstandene Lösung wurde langsam auf 20 °C abgekühlt und dann bei -22 °C stehengelassen. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit auf -22 °C gekühltem Hexan (2 × 1 ml) gewaschen. Ausbeute: 65.0 mg (244 μmol, 61%) eines farblosen Feststoffs. — Smp. 105 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 (s, 9 H, Ge(CH₃)₃), 2.68 (δ_{AA'}, 2 H, CH₂COOH) und 2.94 (δ_{XX'}, 2 H, CHCCH, AA'XX'-System, ²J_{XX'} = -11.0 Hz, ³J_{AX} = ³J_{A'X'} = 9.3, ³J_{AX'} = ³J_{A'X} = 6.5 Hz, ²J_{AA'} = -8.8 Hz), 7.19 (δ_{AA'}, 2 H, CHCCH₂) und 7.40 (δ_{XX'}, 2 H, GeCCH₂, AA'XX'-System, ⁴J_{XX'} = 1.3 Hz, ³J_{AX} = ³J_{A'X'} = 7.3, ⁵J_{AX'} = ⁵J_{A'X} = 0.8 Hz, ⁴J_{AA'} = 1.7 Hz),

11.29 (br. s, 1 H, OH). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.8$ (3 C, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 30.5 (CHCCH_2), 35.4 (CH_2COOH), 127.9 (2 C, CHCCH_2), 133.2 (2 C, GeCCH), 140.1 (CHCCH_2), 140.3 (GeCCH), 178.9 (COOH). — EI-MS: m/z (%) 266 (40) [M^+], 253 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{GeO}_2$ (266.9)	Ber.	C 54.01	H 6.80
	Gef.	C 53.96	H 6.95

3-[4-(Trimethylsilyl)phenyl]propansäure (**110**)

Kaliumpermanganat (141 mg, 892 μmol) wurde in Aceton/Wasser 5:1 (3 ml) gelöst und auf ca. 40 °C erwärmt. Die Lösung wurde in eine auf 60 °C erwärmte, gerührte Lösung von Silabourgeonal (**18b**, 100 mg, 485 μmol) in Aceton (2 ml) überführt. Die violette Reaktionsmischung wurde 1 h zum Sieden erhitzt und anschließend 2 h bei gerührt. Der ausgefallene braune Feststoff wurde abzentrifugiert, und die verbleibende Lösung wurde auf 2 ml eingengt. Die wässrige Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure (0.5 ml) angesäuert und 10 min gerührt. Ein farbloser Feststoff fiel aus. Die Lösung wurde mit einer Spritze abgenommen. Der weiße Feststoff wurde getrocknet. Anschließend wurde er in siedendem Hexan (1 ml) aufgenommen. Die entstandene Lösung wurde langsam auf 20 °C abgekühlt und dann bei -22 °C stehengelassen. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit auf -22 °C gekühltem Hexan (2×1 ml) gewaschen. Ausbeute: 74.0 mg (333 μmol , 69%) eines farblosen Feststoffs. Smp. 101 °C [Lit: 90 °C^[57a], 103 °C^[57b]]. — ^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.69 ($\delta_{\text{AA}'}$, 2 H, CH_2COOH) und 2.95 ($\delta_{\text{XX}'}$, 2 H, CHCCH_2 , AA'XX'-System, $^2J_{\text{XX}'} = -10.8$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{A}'\text{X}'} = 9.3$, $^3J_{\text{AX}'} = ^3J_{\text{A}'\text{X}} = 6.5$ Hz, $^2J_{\text{AA}'} = -8.7$ Hz), 7.20 ($\delta_{\text{AA}'}$, 2 H, CHCCH_2) und 7.45 ($\delta_{\text{XX}'}$, 2 H, SiCCH , AA'XX'-System, $^4J_{\text{XX}'} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{A}'\text{X}'} = 7.6$, $^5J_{\text{AX}'} = ^5J_{\text{A}'\text{X}} = 0.6$ Hz, $^4J_{\text{AA}'} = 1.8$ Hz), 11.55 (br. s, 1 H, OH). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.1$ (3 C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 30.5 (CHCCH_2), 35.4 (CH_2COOH), 127.7 (2 C, CHCCH_2), 133.6 (2 C, SiCCH), 138.2 (SiCCH), 140.7 (CHCCH_2), 179.1 (COOH). — ^{29}Si -NMR (99.36 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.2$. — EI-MS: m/z (%) 222 (30) [M^+], 207 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{SiO}_2$ (222.4)	Ber.	C 64.82	H 8.16
	Gef.	C 64.85	H 8.07

1-Chlor-2-isopropyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (**111**)

Eine 0.7 M Lösung von Isopropyllithium (32.0 ml, 21.4 mmol *i*-PrLi) wurde unter Rühren innerhalb von 20 min bei 0 °C zu einer Lösung von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (4.00 g, 21.7 mmol) in Pentan (40 ml) getropft. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde 20

min bei 0 °C gerührt und anschließend 1 h bei 20 °C. Dann wurde die erhaltene Suspension unter Argon filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 2.80 g (14.4 mmol, 67%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 83 °C/44 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.09 (s, 6 H, (CH₃)₂CHSi(CH₃)₂Si), 0.48 (s, 6 H, SiSi(CH₃)₂Cl), 0.98–1.01 (m, 7 H, (CH₃)₂CHSi). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -6.5 (2 C, (CH₃)₂CHSi(CH₃)₂Si), 3.1 (2 C, SiSi(CH₃)₂Cl), 13.2 ((CH₃)₂CHSi), 18.3 (2 C, (CH₃)₂CHSi). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -11.0 ((CH₃)₂CHSi(CH₃)₂Si), 24.6 (SiSi(CH₃)₂Cl). — EI-MS: *m/z* (%) 195 (1) [M⁺], 152 (20) [M⁺ - C₃H₇], 73 (100).

C ₇ H ₁₉ ClSi ₂ (194.9)	Ber.	C 43.15	H 9.83
	Gef.	C 43.05	H 9.92

1-Chlormethyl-2-isopropyl-1,1,2,2-tetramethyldisilan (112)

Eine 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (12.0 ml, 19.2 mmol) wurde unter Rühren innerhalb von 45 min bei -85 °C (± 5°C, die Temperaturmessung erfolgte im Reaktionsgemisch) zu einer Lösung von **111** (3.70 g, 18.7 mmol) getropft (Die *n*-Butyllithium-Lösung wurde über einen speziellen, horizontal verlängerten seitlichen Hals eines Dreihalskolbens zugegeben, welcher in das Kühlbad eintauchte, wodurch sichergestellt wurde, dass die *n*-Butyllithium-Lösung bereits vor Kontakt mit der Reaktionsmischung gekühlt wurde). Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch 1 h bei -75 °C gerührt und anschließend innerhalb von 16 h langsam auf 5 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und anschließend wurde der Rückstand in 50 ml Wasser und 80 ml Diethylether aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert. Ausbeute: 2.17 g (10.4 mmol, 56%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp. 73 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 (s, 6 H, (CH₃)₂CHSi(CH₃)₂Si), 0.17 (s, 6 H, SiSi(CH₃)₂CH₂Cl), 0.92–0.99 (m, 7 H, (CH₃)₂CHSi), 2.88 (s, 2 H, SiCH₂Cl). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = -5.7 (2 C, (CH₃)₂CHSi(CH₃)₂Si), -4.4 (2 C, SiSi(CH₃)₂CH₂Cl), 13.6 ((CH₃)₂CHSi), 18.4 (2 C, (CH₃)₂CHSi), 31.6 (SiCH₂Cl). — ²⁹Si-NMR (59.6 MHz, CDCl₃): δ = -14.7 ((CH₃)₂CHSiSi), -12.1 (SiSi(CH₃)₂CH₂Cl). — EI-MS: *m/z* (%) 165 (60) [M⁺ - C₃H₇], 73 (100).

C ₈ H ₂₁ ClSi ₂ (208.9)	Ber.	C 46.00	H 10.13
	Gef.	C 45.56	H 10.21

11 Literaturverzeichnis

- [1] Übersichtsartikel über siliciumhaltige Riechstoffe: R. Tacke, S. Metz, *Chem. Biodiv.* **2008**, *5*, 920–941.
- [2] Originalpublikationen über siliciumhaltige Riechstoffe: (a) R. Tacke, T. Schmid, C. Burschka, M. Penka, H. Surburg, *Organometallics* **2002**, *21*, 113–120. (b) R. Tacke, T. Schmid, M. Hofmann, T. Tolasch, W. Francke, *Organometallics* **2003**, *22*, 370–372. (c) T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, *22*, 4343–4346. (d) L. Doszczak, P. Kraft, H.-P. Weber, R. Bertermann, A. Triller, H. Hatt, R. Tacke, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3431–3436; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3367–3371. (e) M. W. Büttner, M. Penka, L. Doszczak, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 1295–1298. (f) M. W. Büttner, S. Metz, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 3925–3929. (g) M. W. Büttner, C. Burschka, K. Junold, P. Kraft, R. Tacke, *ChemBioChem* **2007**, *8*, 1447–1454. (h) S. Metz, J. B. Nätscher, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 4700–4712. (i) J. B. Nätscher, N. Laskowski, P. Kraft, R. Tacke, *ChemBioChem* **2010**, *11*, 315–319.
- [3] (a) D. Wrobel, U. Wannagat, U. Harder, *Monatsh. Chem.* **1982**, *113*, 381–388. (b) D. Wrobel, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 203–210. (c) R. Tacke, F. Wiesenberger, *Z. Naturforsch., B* **1991**, *46*, 275–279. (d) U. Wannagat, V. Damrath, V. Huch, M. Veith, U. Harder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 153–165. (e) R. Tacke, T. Schmid, C. Burschka, M. Penka, H. Surburg, *Organometallics* **2002**, *21*, 113–120.
- [4] G. Fráter, J. A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7633–7703.
- [5] P. Kraft, C. Weymuth, C. Nussbaumer, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1403–1412.
- [6] B. de Preville, *Perfum. Flavor.* **2006**, *31* (10), 36–38.
- [7] (a) D. P. Anonis, *Perfum. Flavor.* **2006**, *31* (11), 36–39. (b) D. P. Anonis, *Perfum. Flavor.* **2007**, *32* (9), 30–35.
- [8] (a) G. Büchi, W. MacLeod Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3205–3206. (b) S. Danishefsky, D. Dumas, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1287–1288. (c) R. N. Mirrington, K. J. Schmalzl, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2871–2877. (d) F. Näf, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 1868–1870; (e) F. Näf, R. Decorzant, W. Giersch, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1387–1397. (f) K. Yamada, Y. Kyotani, S. Manabe, M. Suzuki, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 293–298. (g) M. Bertrand, P. Teisseire, G. Pélerin,

- Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2055–2056. (h) M. Bertrand, P. Teisseire, G. Pélerin, *New J. Chem.* **1983**, *7*, 61–65. (i) R. M. Cory, M. D. Bailey, D. W. C. Tse, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6839–6842. (j) T. V. Magee, G. Stork, P. Fludzinski, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7607–7610. (k) K. P. Kaliappan, G. S. R. Subba Rao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1385–1389.
- [9] (a) P. Kraft, *Chem. Biodivers.* **2008**, *5*, 970–999. (b) P. Kraft, in *Current Topics in Flavor and Fragrance Research* (Hrsg.: P. Kraft; K. A. D. Swift), Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, Wiley-VCH, Weinheim **2008**, S. 133–162.
- [10] P. Kraft, W. Eichenberger, D. Frech, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3233–3245.
- [11] (a) G. Fráter, J. A. Bajgrowicz, P. Kraft, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7633–7703. (b) P. Weyerstahl, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 95–109.
- [12] P. Kraft, A. Bruneau, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2257–2267.
- [13] Chemical Computing Group Inc., Molecular Operating Environment MOE 2007.09 software package, Montréal, Québec, Canada H3A 2R7, **2007**. Für mehr Informationen: <http://www.chemcomp.com>.
- [14] H. Spreitzer, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 587–591.
- [15] P. Weyerstahl, H.-D. Splittgerber, J. Walteich, T. Wollny, *J. Ess. Oil Res.* **1989**, *1*, 1–8.
- [16] R. Kaiser, in *Meaningful Scents around the World – Olfactory, Chemical, Biological, and Cultural Consideration* Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, Wiley-VCH, Weinheim **2006**, S. 152–168.
- [17] G. Ohloff, in *Gustation and Olfaction* (Hrsg.: G. Ohloff, A. F. Thomas), Academic Press, London, New York **1971**, S. 178–183.
- [18] P. Kraft, in *Advances in Flavours and Fragrances: From the Sensation to the Synthesis* (Hrsg.: K. A. D. Swift), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2002**, S. 138–146.
- [19] P. Kraft, C. Denis, W. Eichenberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2363–2369.
- [20] P. Kraft, K. Popaj, A. Abate, *Synthesis* **2005**, 2798–2809.
- [21] accelrys, Inc., *Discovery Studio 2.5* – advanced software package for life science researchers, San Diego, CA 92121, USA, **2009**. Für mehr Informationen: <http://accelrys.com/>.
- [22] S. March, J. A. Bajgrowicz, S. Derrer, P. Kraft, U. Mueller (Erfinder; Givaudan International SA, Vernier, Schweiz), PCT Int. Pat. Appl. WO 2009/100554 A1, 20. August **2009**.

- [23] M.W. Büttner, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2007**.
- [24] S. Metz, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2008**.
- [25] (a) C.-L. Tai, T. W. Ly, J.-D. Wu, K.-S. Shia, H.-J. Liu, *Synlett* **2001**, 214–217. (b) H.-J. Liu, T. W. Ly, C.-L. Tai, J.-D. Wu, J.-K. Liang, J.-C. Guo, N.-W. Tseng, K.-S. Shia, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1209–1226.
- [26] (a) G. B. Payne, P. H. Williams, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 651–659. (b) S. Sugiyama, S. Ôhigashi, R. Sawa, H. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3202–3206.
- [27] (a) W. Adam, H. Kilic, C. R. Saha-Möller, *Synlett* **2002**, 510–512. (b) K. Zilbeyaz, E. Sahin, H. Kilic, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 791–796.
- [28] (a) B. M. Trost, T. N. Salzmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 571–572. (b) B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, W. J. Frazee, T. N. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5512–5525.
- [29] (a) K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *504*, 94–130. (b) J. P. Schaefer, J. J. Bloomfield, *Org. React.* **1967**, *15*, 1–203.
- [30] E. Weitz, A. Scheffer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 2327–2344.
- [31] (a) W. A. Ayer, L. M. Browne, S. Fung, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3276–3282. (b) R. C. Klix, R. D. Bach, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 580–586.
- [32] (a) P. S. Wharton, D. H. Bohlen, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3615–3616. (b) P. S. Wharton, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4781–4782.
- [33] G. A. Doldouras, J. Kollonitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 341–342.
- [34] R. Moretti (Erfinder; Firmenich SA, Geneva, Schweiz), PCT Int. Pat. Appl. WO 2007/135582 A1, 29. November **2007**; *Chem. Abstr.* **2007**, *148*, 10969.
- [35] (a) E. M. Dexheimer, L. Spialter, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *107*, 229–233. (b) R. Tacke, K. Fritsche, A. Tafel, F. Wuttke, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 47–55. (c) R. F. Cunico, C.-P. Kuan *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5410–5413. (d) J. S. Nowick, R. L. Danheiser *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4113–4134. (e) S. Higashiya, K. K. Banger, S. C. Ngo, P. N. Lim, P. J. Toscano, J. T. Welch *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *351*, 291–304.
- [36] (a) B. Rempfer, H. Oberhammer, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3893–3897. (b) R. Schirmacher, G. Bradmüller, E. Schirmacher, O. Thews, J. Tillmanns, T. Siessmeier, H. G. Bucholz, P. Bartenstein, B. Wängler, C. M. Niemeyer, K. Jurkschat, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6193–6197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6047–6050.
- [37] R. Tacke, S. Brakmann, F. Wuttke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 29–41.
- [38] D. Schinzer, *Synthesis* **1989**, 179–81.

- [39] (a) D. Troegel, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2009**. (b) D. Troegel, W. P. Lippert, F. Möller, R. Tacke, *J. Organomet. Chem.*, akzeptiert.
- [40] A. Furuhashi, M. Hirano, I. Fujimoto, M. Matsui, *Nippon Noyaku Gakkaishi* **1987**, *12*, 699–704.
- [41] K. K. Light, E. J. Shuster, J. F. Vinals, M. H. Vock (Erfinder; International Flavors and Fragrances Inc., New York, NY, USA), US Pat. Appl. US 75-614078, 17. September **1975**.
- [42] H. Spreitzer, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1730–1733.
- [43] C. S. Sell, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6402–6410; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6254–6261.
- [44] P. Kraft in *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances* (Hrsg.: D. J. Rowe), CRC, Boca Raton, **2005**, S. 143–168.
- [45] (a) F. Etzweiler, D. Helmlinger, C. Nussbaumer, M. Pesaro (Erfinder; Givaudan International SA, Vernier, Schweiz), Eur. Pat. Appl. EP 464357 A2, 01. August **1992**. (b) C. Nussbaumer, G. Fráter, P. Kraft, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1016.
- [46] M. Hanack, H. Eggensperger, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *663*, 31–45.
- [47] J. N. Denis, A. Krief, *Chem. Comm.* **1983**, *5*, 229–230.
- [48] N. A. Donskaya, E. V. Shulishov, Y. S. Shabarov, *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 2102–1208.
- [49] D. K. Kim, K. E. O'Shea, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 700–701.
- [50] (a) Y. M. Jun, J. W. Timberlake, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1761–1762. (b) M. Bruch, Y. M. Jun, A. E. Luedtke, M. Schneider, J. W. Timberlake, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2969–2973.
- [51] P. J. Gilligan, B. K. Folmer, R. A. Hartz, S. Koch, K. K. Nanda, S. Andreuski, L. Fitzgerald, K. Miller, W. J. Marshall, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 4093–4102.
- [52] G. Buchbauer, H. Spreitzer, A. Gruber, C. Lux, A. Wolfsberger, H. Kalchhauser, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 335–343.
- [53] Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3240–3241.
- [54] (a) A. C. Spivey, C. J. G. Gripton, C. Noban, N. J. Parr, *Synlett* **2005**, *14*, 2167–2170. (b) S. M. Moerlein, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 29–39. (c) A. J. Fleisher, C. D. Schaeffer Jr., B. A. Buckwalter, C. H. Yoder, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 191–194.
- [55] R. G. Severson, R. J. Rosscup, D. R. Lindberg, R. D. Engbert, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6540–6542.
- [56] E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1337–1361.

- [57] (a) I. Belsky, D. Gertner, A. Zilkha (Erfinder; Yissum Research Development Company of the Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel), UK Pat. Appl. GB 1125695, 28. August **1968**. (b) I. Belsky, D. Gertner, A. Zilkha, *J. Med. Chem.* **1968**, *11*, 451–453.
- [58] J. O. Daiss, K. A. Barth, C. Burschka, P. Hey, R. Ilg, K. Klemm, I. Richter, S. A. Wagner, R. Tacke *Organometallics* **2004**, *23*, 5193–5197.
- [59] (a) Programm WIN DAISY 4.05; Bruker-Franzen GmbH, Bremen, Germany, **1998**. (b) U. Weber, A. Germanus, H. Thiele, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, 46–49.
- [60] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [61] Verbindung **22** konnte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel nicht vollständig gereinigt werden. Auch der Versuch, die Reinheit von ca. 83% durch Destillation zu erhöhen, scheiterte. Aufgrund dieser Tatsache wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.
- [62] Verbindung **78** erwies sich als nicht stabil und zersetzte sich bereits bei $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aufgrund dieser Tatsache wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.
- [63] Verbindung **99** konnte mittels Säulenchromatographie an Kieselgel nicht vollständig gereinigt werden. Auch der Versuch, die Reinheit von ca. 95% durch Destillation zu erhöhen, scheiterte. Aufgrund dieser Tatsache wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

Anhang A: Abkürzungsverzeichnis

Bu	Butyl		
COSY	Correlated Spectroscopy		
DBPO	Dibenzoylperoxid		
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en		
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer		
DiBAH	Diisobutylaluminiumhydrid		
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin		
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid		
EI	Elektronenstoßionisation		
Et	Ethyl		
FID	Flammenionisationsdetektor		
FGI	Umwandlung funktioneller Gruppe (functional group interconversion)		
GC	Gaschromatographie		
h	Stunde(n)		
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation		
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence		
INADAEQUATE	Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment		
ⁱ Pr	Isopropyl		
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure (<i>m</i> -Chloroperbenzoic Acid)		
Me	Methyl		
min	Minute(n)		
MS	Massenspektrometrie		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid		
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin		
THF	Tetrahydrofuran		
TMS	Tetramethylsilan		
br.	breit(es)	q	Quartett
d	Dublett	s	Singulett
<i>J</i>	Kopplungskonstante	t	Triplett
m	Multiplett		

Anhang B: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A1. Kristallographische Daten und Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **26** und **29**.

	26	29
empirische Formel	C ₁₃ H ₁₇ NO ₂	C ₁₃ H ₂₅ NO
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	219.28	211.34
Messtemperatur [K]	100(2)	99(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 3 ₂ (145)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	12.6998(5)	7.3270(2)
<i>b</i> [Å]	12.6998(5))	8.2084(3)
<i>c</i> [Å]	6.0414(4)	20.7399(6)
β [°]	90	98.347(2)
γ [°]	120	90
<i>V</i> [Å ³]	843.894(7)	1234.15(7)
<i>Z</i>	3	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.294	1.137
μ [mm ⁻¹]	0.087	0.070
<i>F</i> (000)	354	472
Kristalldimensionen [mm]	0.3 × 0.05 × 0.05	0.287 × 0.120 × 0.103
Messbereich 2 θ [°]	2.70 – 57.46	3.96 – 66.34
Indexbereich	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
gemessene Reflexe	7813	34782
unabhängige Reflexe	2861	4695
<i>R</i> _{int}	0.0501	0.0431
zur Verfeinerung benutzt	2861	4695
verfeinerte Parameter	150	158
Restraints	1	42
<i>S</i> ^{a)}	1.034	1.065
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0608/0.0000	0.0634/0.3290
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0431	0.0459
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1057	0.1342
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.306, -0.186	+0.465, -0.197

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

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

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

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

Tabelle A2. Kristallographische Daten und Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **98** und **101**.

	98	101
empirische Formel	C ₉ H ₁₂ O	C ₉ H ₁₄ O ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	136.19	154.20
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> 2 ₁ /c (14)
<i>a</i> [Å]	7.1730(14)	10.471(2)
<i>b</i> [Å]	7.5918(15)	7.1566(11)
<i>c</i> [Å]	8.3443(17)	12.640(3)
α [°]	98.80(3)	90
β [°]	110.00(3)	113.77(3)
γ [°]	111.96(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	374.90(13)	866.8(3)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.206	1.182
μ [mm ⁻¹]	0.077	0.082
<i>F</i> (000)	148	336
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.4	0.5 × 0.25 × 0.15
Messbereich 2 θ [°]	5.48 – 58.06	6.60 – 48.28
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
gemessene Reflexe	5372	11086
unabhängige Reflexe	1818	2263
<i>R</i> _{int}	0.0310	0.0540
zur Verfeinerung benutzt	1818	2263
verfeinerte Parameter	91	104
Restraints	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.089	1.069
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0706/0.0689	0.0531/0.1451
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0426	0.0423
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1274	0.1175
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.303, -0.164	+0.281, -0.222

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

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

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

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

Tabelle A3. Kristallographische Daten und Angaben zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **109** und **110**.

	109	110
empirische Formel	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si	C ₁₂ H ₁₈ GeO ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	222.35	266.85
Messtemperatur [K]	100(2) K	101(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (2)
<i>a</i> [Å]	5.7457(2)	5.7951(4)
<i>b</i> [Å]	6.4846(2)	6.5204(4)
<i>c</i> [Å]	17.3197(6)	17.3239(12)
α [°]	95.281(2)	95.252 (4)
β [°]	91.697(2)	91.402(4)
γ [°]	106.727(2)	106.809(4)
<i>V</i> [Å ³]	614.31(4)	623.12(7)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} [g·cm ⁻³]	1.202	1.422
μ [mm ⁻¹]	0.171	2.438
<i>F</i> (000)	240	276
Kristalldimensionen [mm]	0.3 × 0.17 × 0.03	0.3 × 0.3 × 0.02
Messbereich 2 θ [°]	4.74 – 66.50	4.72 – 66.76
Indexbereich	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
gemessene Reflexe	26701	15501
unabhängige Reflexe	4671	4646
<i>R</i> _{int}	0.0376	0.0424
zur Verfeinerung benutzt	4671	4646
verfeinerte Parameter	142	142
Restraints	0	0
<i>S</i> ^{a)}	1.048	1.169
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0441/0.1797	0.0352/0.4373
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0322	0.0394
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0944	0.0937
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.524, -0.203	+1.215, -1.186

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

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

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

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

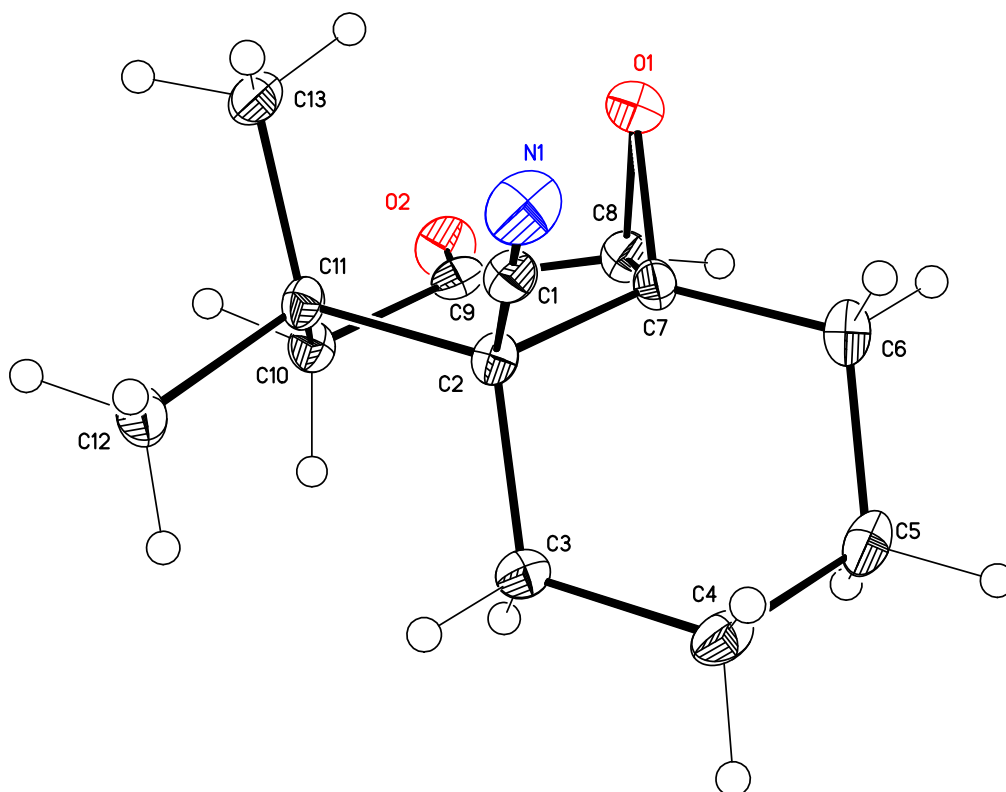


Abb. A1. Struktur von **26** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **26**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	5516(1)	6432(1)	10998(2)	19(1)
O2	3051(1)	5267(1)	7861(2)	23(1)
N1	8741(1)	6857(1)	9657(3)	22(1)
C1	7911(1)	6802(1)	8807(3)	14(1)
C2	6843(1)	6741(1)	7666(3)	12(1)
C3	7324(1)	7629(1)	5668(3)	14(1)
C4	8145(2)	8961(1)	6338(3)	19(1)
C5	7501(2)	9375(2)	7955(3)	19(1)
C6	7076(2)	8545(2)	9995(3)	18(1)
C7	6268(1)	7245(1)	9275(3)	14(1)
C8	4948(2)	6755(2)	9225(3)	16(1)

C10	4144(1)	5696(1)	7774(3)	15(1)
C11	4743(1)	5240(2)	6198(3)	15(1)
C12	5965(1)	5379(1)	6962(3)	13(1)
C13	6518(2)	5039(2)	5021(3)	18(1)
C14	5733(2)	4469(1)	8836(3)	17(1)

Tabelle A5. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **26**.

O1–C7	1.441(2)	O2–C9–C8	119.46(16)
O1–C8	1.460(2)	O2–C9–C10	122.69(15)
O2–C9	1.2120(19)	N1–C1–C2	179.02(18)
N1–C1	1.143(2)	C1–C2–C7	107.21(13)
C1–C2	1.488(2)	C2–C7–C6	115.78(13)
C2–C3	1.554(2)	C2–C7–C8	119.37(14)
C2–C7	1.534(2)	C2–C11–C10	108.93(12)
C2–C11	1.577(2)	C2–C11–C12	110.05(13)
C3–C4	1.533(2)	C2–C11–C13	112.98(13)
C4–C5	1.526(3)	C3–C2–C7	106.63(12)
C5–C6	1.534(3)	C3–C2–C11	113.08(13)
C6–C7	1.508(2)	C3–C4–C5	111.30(13)
C7–C8	1.468(2)	C4–C5–C6	110.08(13)
C8–C9	1.499(2)	C5–C6–C7	109.48(15)
C9–C10	1.504(2)	C6–C7–C8	118.51(14)
C10–C11	1.543(2)	C7–O1–C8	60.81(10)
C11–C12	1.536(2)	C7–C2–C11	113.95(13)
C11–C13	1.537(2)	C7–C8–C9	120.93(14)
O1–C7–C2	116.23(13)	C8–C9–C10	117.81(13)
O1–C7–C8	60.23(11)	C9–C10–C11	116.15(14)
O1–C7–C6	114.86(14)	C12–C11–C13	107.10(13)
O1–C8–C7	58.97(10)	C12–C11–C10	108.36(13)
O1–C8–C9	112.83(13)	C13–C11–C10	109.30(13)

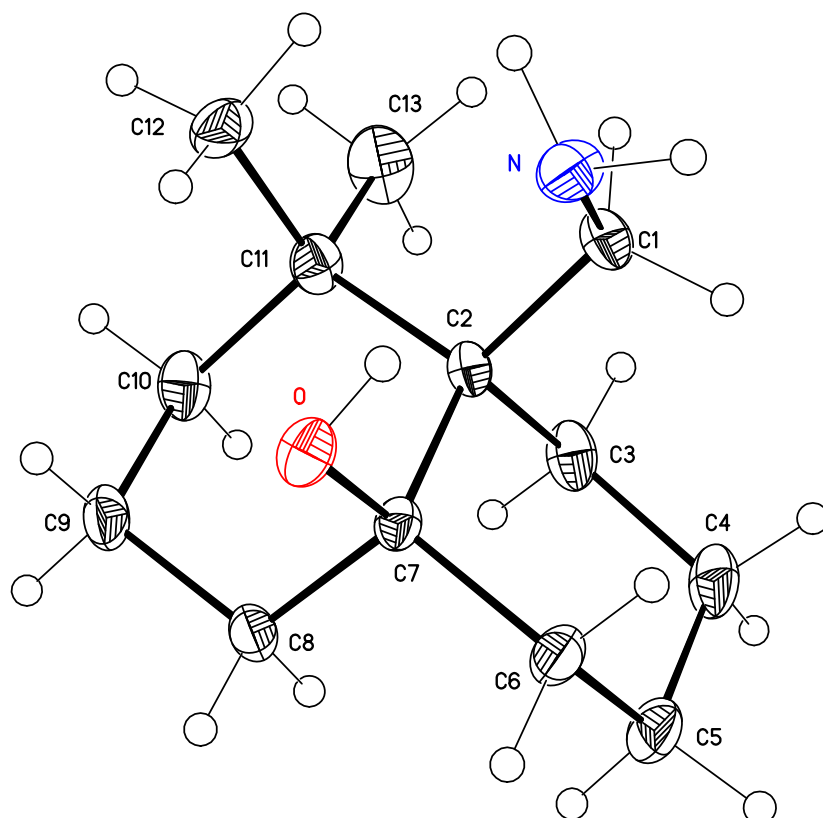


Abb. A2. Struktur von **29** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **29**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O	9129(1)	7409(1)	2299(1)	19(1)
N	5959(1)	9026(1)	2139(1)	23(1)
C1	6416(1)	9614(1)	1508(1)	20(1)
C2	8019(1)	8737(1)	1230(1)	15(1)
C3	8692(1)	9979(1)	749(1)	22(1)
C4	9640(2)	11515(1)	1059(1)	25(1)
C5	11210(1)	11120(1)	1598(1)	25(1)
C6	10541(1)	9949(1)	2087(1)	20(1)
C7	9688(1)	8364(1)	1781(1)	14(1)
C8	11185(1)	7340(1)	1530(1)	19(1)
C9	10435(1)	5764(1)	1205(1)	22(1)

C10	8932(1)	6151(1)	640(1)	23(1)
C11	7304(1)	7136(1)	839(1)	19(1)
C12	6193(1)	6007(1)	1234(1)	24(1)
C13	6017(2)	7536(2)	202(1)	33(1)
O1A	8320(16)	6893(15)	2109(5)	34(2)
N1A	6003(19)	9330(20)	2183(7)	34(2)
C1A	6111(15)	9687(15)	1495(7)	34(2)
C2A	7679(12)	8854(11)	1189(4)	34(2)
C3A	7015(16)	8850(15)	445(5)	34(2)
C4A	5359(17)	7772(18)	211(6)	34(2)
C5A	5641(18)	6029(17)	450(6)	34(2)
C6A	6222(16)	6018(14)	1185(6)	34(2)
C7A	7956(12)	7027(11)	1415(4)	34(2)
C8A	9629(14)	6245(12)	1177(6)	34(2)
C9A	11386(13)	7206(16)	1375(6)	34(2)
C10A	11152(14)	8918(16)	1107(6)	34(2)
C11A	9541(15)	9856(12)	1333(5)	34(2)
C12A	10068(18)	10267(15)	2058(6)	34(2)
C13A	9410(20)	11499(14)	972(8)	34(2)

Tabelle A7. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **29**.

O–H1O	0.838(15)	C2–C3–C4	115.83(8)
O–C7	1.4370(10)	C2–C7–C8	112.28(7)
N–C1	1.4781(12)	C2–C7–C6	111.12(7)
N–H2N	0.896(16)	C2–C11–C10	110.95(7)
N–H1N	0.903(16)	C2–C11–C12	112.70(7)
C1–C2	1.5585(12)	C2–C11–C13	112.00(8)
C2–C3	1.5563(12)	C3–C2–C7	107.88(7)
C2–C7	1.5777(11)	C3–C2–C11	109.04(7)
C2–C11	1.5917(12)	C3–C4–C5	112.41(8)
C3–C4	1.5354(15)	C4–C5–C6	109.98(8)
C4–C5	1.5181(15)	C5–C6–C7	114.02(7)
C5–C6	1.5292(13)	C6–C7–C8	109.61(7)
C6–C7	1.5403(12)	C7–C8–C9	112.68(7)
C7–C8	1.5307(12)	C7–C2–C11	111.81(7)
C8–C9	1.5243(13)	C8–C9–C10	109.75(8)
C9–C10	1.5199(14)	C9–C10–C11	113.87(7)
C10–C11	1.5456(13)	C10–C11–C12	108.30(8)
C11–C13	1.5432(13)	C10–C11–C13	106.43(8)
C11–C12	1.5439(14)	C12–C11–C13	106.13(8)

C1A–N1A	1.470(3)	O1A–C7A–C2A	111.7
C1A–C2A	1.550(3)	O1A–C7A–C6A	107.2
C2A–C3A	1.550(3)	O1A–C7A–C8A	104.6
C2A–C7A	1.575(3)	N1A–C1A–C2A	117.2
C2A–C11A	1.584(3)	C1A–C2A–C3A	105.3
C3A–C4A	1.523(3)	C1A–C2A–C11A	111.3
C4A–C5A	1.518(3)	C1A–C2A–C7A	111.7
C5A–C6A	1.522(3)	C2A–C3A–C4A	116.0
C6A–C7A	1.534(3)	C2A–C7A–C6A	110.9
C7A–O1A	1.430(3)	C2A–C7A–C8A	112.2
C7A–C8A	1.528(3)	C2A–C11A–C10A	111.1
C8A–C9A	1.515(3)	C2A–C11A–C12A	112.8
C9A–C10A	1.511(3)	C2A–C11A–C13A	111.7
C10A–C11A	1.538(3)	C3A–C4A–C5A	112.3
C11A–C12A	1.534(3)	C3A–C2A–C7A	107.6
C11A–C13A	1.540(3)	C3A–C2A–C11A	109.1
O–C7–C2	111.87(6)	C4A–C5A–C6A	109.7
O–C7–C6	107.12(7)	C5A–C6A–C7A	114.0
O–C7–C8	104.52(7)	C6A–C7A–C8A	109.9
N–C1–C2	117.22(8)	C7A–C8A–C9A	112.5
H2N–N–H1N	107.1(13)	C7A–C2A–C11A	111.6
C7–O–H1O	103.3(10)	C8A–C9A–C10A	109.7
C1–N–H2N	111.7(9)	C9A–C10A–C11A	113.9
C1–N–H1N	107.4(10)	C10A–C11A–C12A	108.3
C1–C2–C7	111.57(6)	C10A–C11A–C13A	106.7
C1–C2–C3	105.13(7)	C12A–C11A–C13A	105.9
C1–C2–C11	111.11(7)		

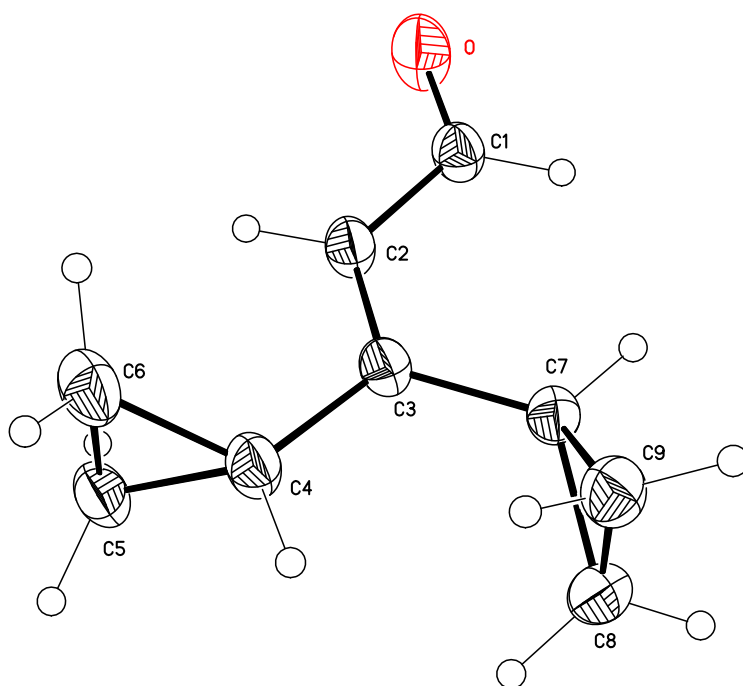


Abb. A3. Struktur von **98** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A8. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **98**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O	5041(2)	2651(2)	-459(1)	44(1)
C1	4208(2)	2738(2)	595(2)	27(1)
C2	3409(2)	1119(2)	1299(1)	26(1)
C3	2362(2)	1093(2)	2384(1)	24(1)
C4	1536(2)	-690(2)	2968(2)	29(1)
C5	2772(2)	-1934(2)	3345(2)	32(1)
C6	606(2)	-2796(2)	1732(2)	35(1)
C7	1966(2)	2794(2)	3038(1)	25(1)
C8	2084(2)	3335(2)	4917(2)	32(1)
C9	-124(2)	2427(2)	3305(2)	32(1)

Tabelle A9. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **98**.

O–C1	1.2270(13)	C2–C3–C4	120.45(9)
C1–C2	1.4519(14)	C2–C3–C7	122.81(9)
C2–C3	1.3579(13)	C3–C4–C5	121.99(9)
C3–C7	1.4865(14)	C3–C4–C6	121.35(9)
C3–C4	1.4902(14)	C3–C7–C8	120.74(9)
C4–C6	1.5141(19)	C3–C7–C9	121.00(9)
C4–C5	1.5175(14)	C4–C3–C7	116.74(8)
C5–C6	1.4810(18)	C4–C5–C6	60.64(8)
C7–C9	1.5200(14)	C4–C6–C5	60.87(9)
C7–C8	1.5233(14)	C7–C8–C9	60.46(7)
C8–C9	1.4955(19)	C7–C9–C8	60.68(7)
O–C1–C2	122.95(10)	C8–C7–C9	58.87(8)
C1–C2–C3	125.22(10)		

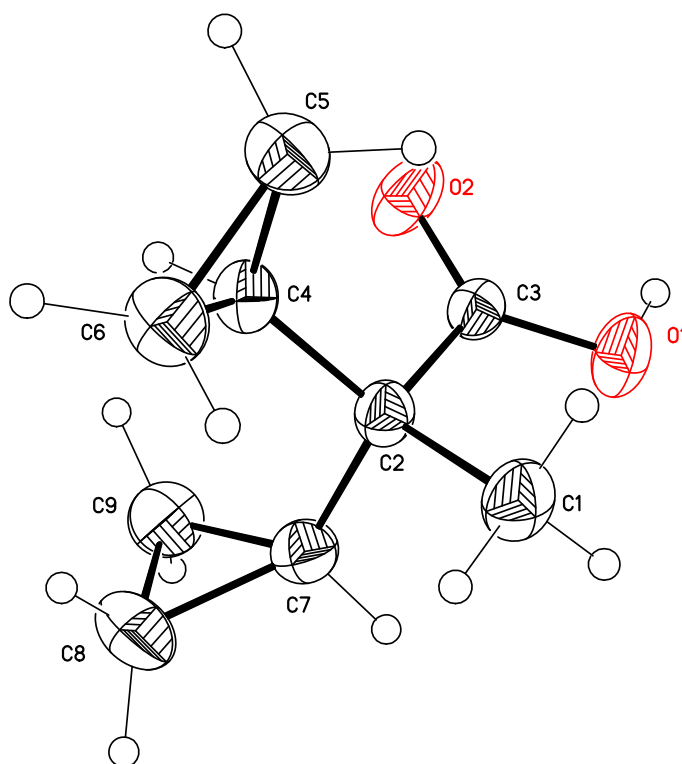
**Abb. A4.** Struktur von **101** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A10. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **101**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O1	1668(1)	10036(1)	9937(1)	37(1)
O2	412(1)	7749(2)	10225(1)	42(1)
C1	3969(1)	7829(2)	10398(1)	35(1)
C2	2526(1)	6900(2)	10011(1)	25(1)
C3	1459(1)	8294(2)	10082(1)	24(1)
C4	2517(1)	5182(2)	10720(1)	27(1)
C5	3256(2)	5136(2)	12020(1)	36(1)
C6	3775(1)	3943(2)	11295(1)	36(1)
C7	1988(1)	6456(2)	8710(1)	31(1)
C8	2166(2)	4566(2)	8264(1)	44(1)
C9	738(2)	5250(2)	8082(1)	40(1)

Tabelle A11. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **101**.

O1–H1O	1.03(2)	C1–C2–C4	113.55(11)
O1–C3	1.2919(16)	C1–C2–C3	110.30(11)
O2–C3	1.2439(15)	C1–C2–C7	108.55(11)
C1–C2	1.5387(17)	C2–C4–C5	122.46(12)
C2–C3	1.5272(17)	C2–C4–C6	123.16(11)
C2–C4	1.5230(18)	C2–C7–C9	123.28(12)
C2–C7	1.5418(18)	C2–C7–C8	122.48(12)
C4–C5	1.5085(19)	C3–C2–C7	103.63(10)
C4–C6	1.5089(18)	C3–C2–C4	108.34(10)
C5–C6	1.505(2)	C4–C5–C6	60.10(9)
C7–C9	1.500(2)	C4–C6–C5	60.07(9)
C7–C8	1.505(2)	C4–C2–C7	112.01(11)
C8–C9	1.501(2)	C5–C4–C6	59.83(9)
O1–C3–O2	122.20(12)	C7–C8–C9	59.87(10)
O1–C3–C2	116.89(10)	C7–C9–C8	60.21(10)
O2–C3–C2	120.84(12)	C8–C7–C9	59.91(10)
H1O–O1–C3	110.7(11)		

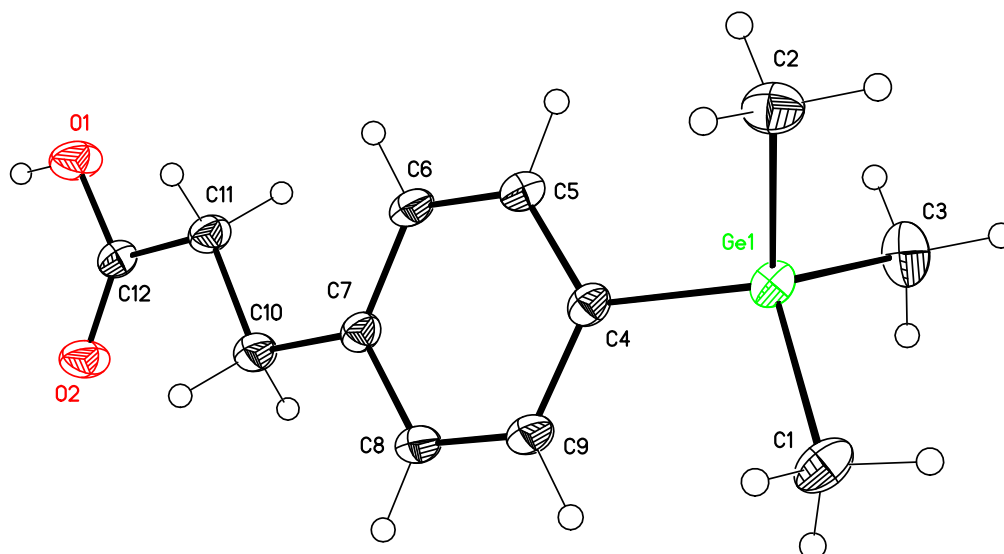


Abb. A5. Struktur von **109** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A12. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **109**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ge1	5335(1)	-7263(1)	1426(1)	17(1)
O1	-3274(3)	-1662(3)	4914(1)	29(1)
O2	-3770(3)	620(3)	4078(1)	31(1)
C1	7210(4)	-8905(3)	1897(1)	24(1)
C2	7311(4)	-5126(3)	809(1)	25(1)
C3	2689(4)	-9206(4)	754(1)	27(1)
C4	3885(3)	-5833(3)	2233(1)	17(1)
C5	2891(4)	-4195(3)	2070(1)	19(1)
C6	1603(4)	-3327(3)	2613(1)	20(1)
C7	1278(3)	-4053(3)	3348(1)	18(1)
C8	2341(4)	-5642(3)	3526(1)	21(1)
C9	3616(4)	-6507(3)	2983(1)	20(1)
C10	-205(4)	-3267(3)	3949(1)	22(1)
C11	-1387(4)	-1629(3)	3691(1)	20(1)
C12	-2912(4)	-929(3)	4288(1)	21(1)

Tabelle A13. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **109**.

Ge1–C1	1.9447(19)	C1–Ge1–C2	111.77(9)
Ge1–C2	1.950(2)	C1–Ge1–C3	109.88(10)
Ge1–C3	1.957(2)	C2–Ge1–C3	108.69(10)
Ge1–C4	1.9492(19)	C4–Ge1–C2	109.59(9)
O1–C12	1.223(2)	C4–Ge1–C3	107.13(9)
O2–C12	1.322(2)	O1–C12–O2	123.19(19)
O1–H10	2.45(3)	O1–C12–C11	123.93(17)
C4–C5	1.398(2)	O2–C12–C11	112.85(17)
C4–C9	1.408(3)	C12–O1–H10	54.6(8)
C5–C6	1.394(3)	C5–C4–C9	116.95(18)
C6–C7	1.398(3)	C5–C6–C7	120.93(16)
C7–C8	1.402(2)	C4–C5–C6	121.74(18)
C7–C10	1.511(3)	C4–C9–C8	121.44(16)
C8–C9	1.389(3)	C6–C7–C10	123.70(16)
C10–C11	1.519(3)	C6–C7–C8	117.73(18)
C11–C12	1.501(3)	C7–C10–C11	114.85(16)
Ge1–C4–C5	120.96(15)	C7–C8–C9	121.13(18)
Ge1–C4–C9	121.90(13)	C8–C7–C10	118.54(17)
C1–Ge1–C4	109.68(9)	C12–C11–C10	113.74(16)

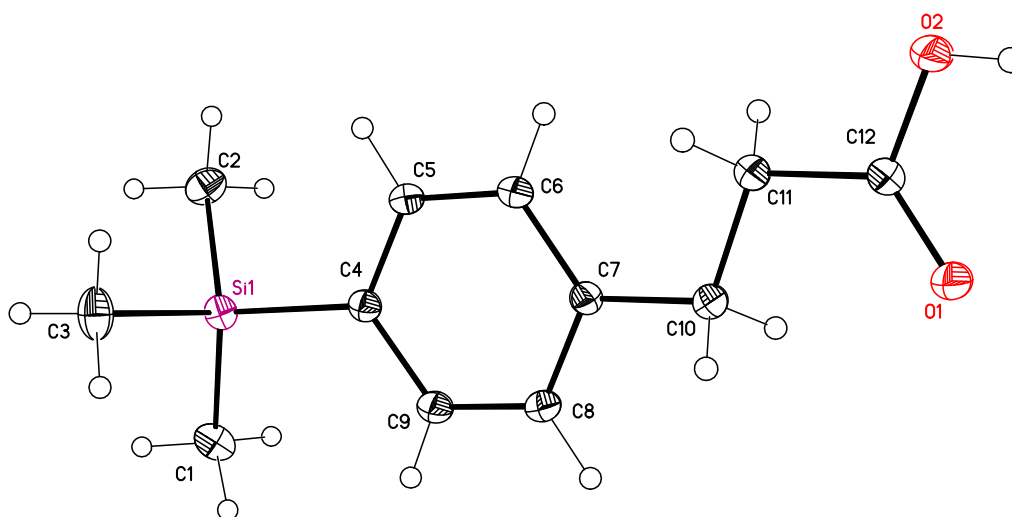
**Abb. A6.** Struktur von **110** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

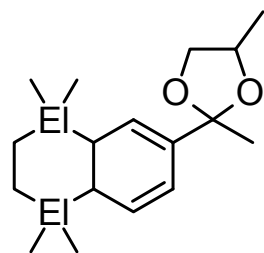
Tabelle A14. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **110**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	10310(1)	2788(1)	1426(1)	15(1)
O1	1720(1)	8328(1)	4905(1)	22(1)
O2	1237(1)	10654(1)	4080(1)	22(1)
C1	12146(2)	1199(2)	1866(1)	20(1)
C2	12217(2)	4849(2)	836(1)	21(1)
C3	7745(2)	913(2)	782(1)	23(1)
C4	8932(1)	4176(1)	2211(1)	14(1)
C5	7930(2)	5833(1)	2057(1)	15(1)
C6	6651(2)	6714(1)	2605(1)	16(1)
C7	6324(2)	5963(1)	3336(1)	14(1)
C8	7395(2)	4361(1)	3509(1)	16(1)
C9	8662(2)	3485(1)	2959(1)	16(1)
C10	4841(2)	6754(1)	3940(1)	17(1)
C11	3636(2)	8400(1)	3684(1)	16(1)
C12	2119(2)	9100(1)	4286(1)	16(1)

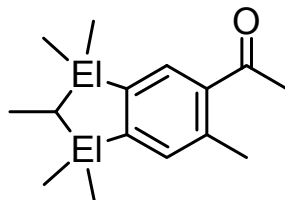
Tabelle A15. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **110**.

Si1–C1	1.8656(9)	C1–Si1–C3	109.60(4)
Si1–C2	1.8722(9)	C1–Si1–C4	109.87(4)
Si1–C3	1.8750(9)	C2–Si1–C3	108.87(4)
Si1–C4	1.8800(8)	C2–Si1–C4	109.67(4)
O1–C12	1.2250(10)	C3–Si1–C4	107.52(4)
O2–C12	1.3219(10)	O1–C12–O2	122.84(8)
C4–C5	1.3994(11)	O1–C12–C11	124.23(8)
C4–C9	1.4067(12)	O2–C12–C11	112.92(7)
C5–C6	1.3971(12)	C4–C6–C5	121.99(8)
C6–C7	1.3957(11)	C4–C8–C9	121.62(8)
C7–C8	1.4009(11)	C5–C7–C6	120.79(8)
C7–C10	1.5129(11)	C5–C4–C9	116.64(7)
C9–C8	1.3928(12)	C6–C7–C8	117.82(7)
C11–C10	1.5199(12)	C6–C7–C10	123.56(7)
C11–C12	1.4989(12)	C7–C10–C11	114.83(7)
Si1–C4–C5	121.07(6)	C7–C9–C8	121.06(8)
Si1–C9–C4	122.06(6)	C8–C7–C10	118.61(7)
C1–Si1–C2	111.24(4)	C12–C11–C10	113.55(7)

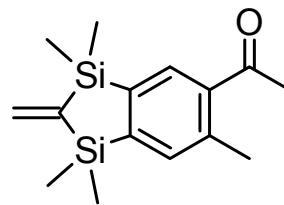
Anhang C: Formelregister



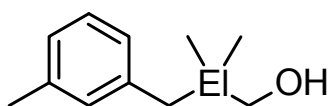
El = C: **1a**
El = Si: **1b**



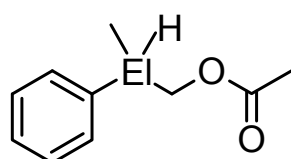
El = C: **2a**
El = Si: **2b**



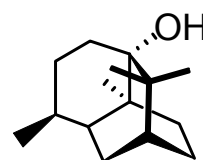
3



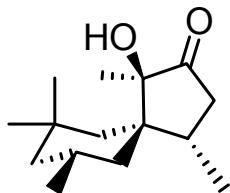
El = C: **4a**
El = Si: **4b**
El = Ge: **4c**



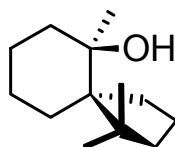
El = C: **5a**
El = Si: **5b**
El = Ge: **5c**



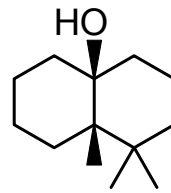
6



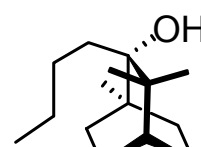
7



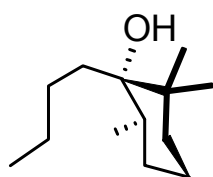
8



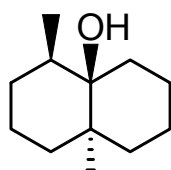
9



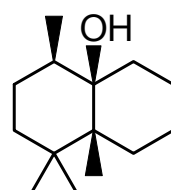
10



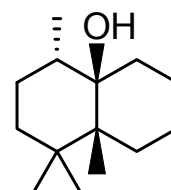
11



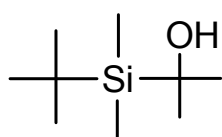
12



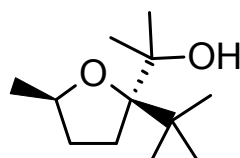
13



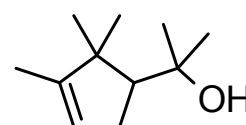
14



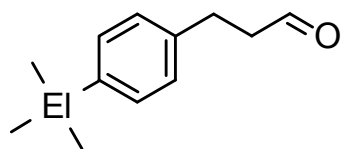
15



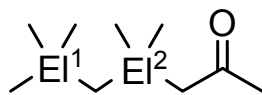
16



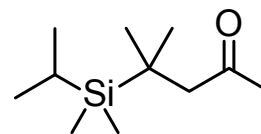
17



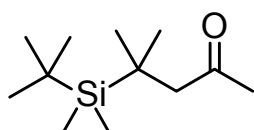
El = C: **18a**
 El = Si: **18b**
 El = Ge: **18c**



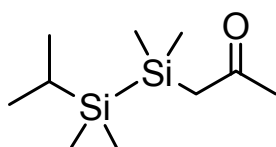
El¹ = El² = C: **19a**
 El¹ = C; El² = Si: **19b**
 El¹ = Si; El² = C: **19c**
 El¹ = El² = Si: **19d**



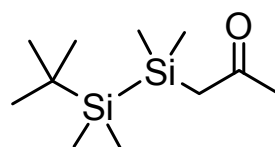
20



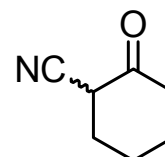
21



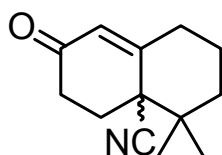
22



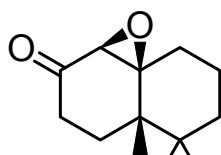
23



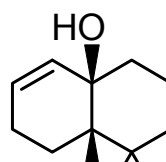
24



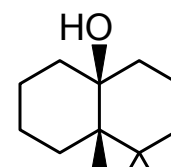
25



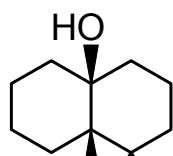
26



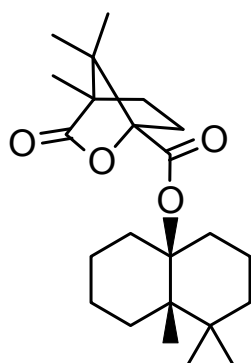
27



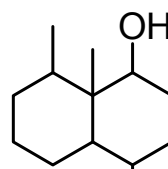
28



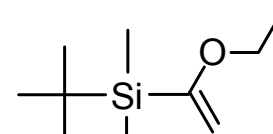
29



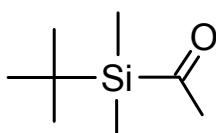
30



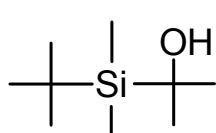
31



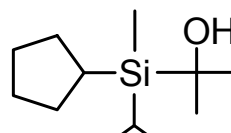
32



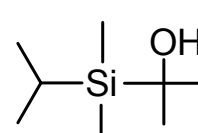
33



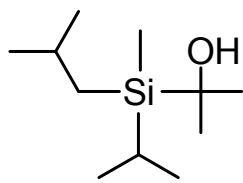
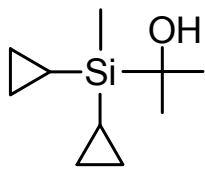
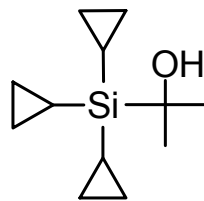
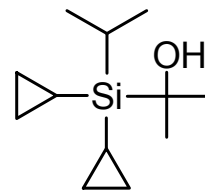
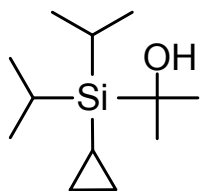
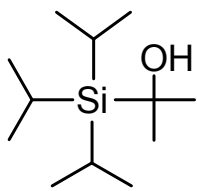
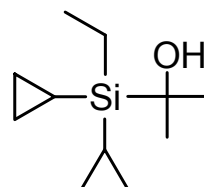
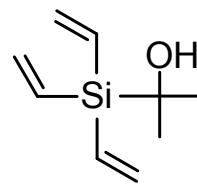
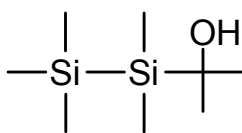
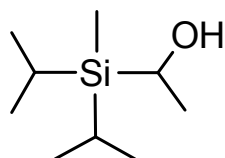
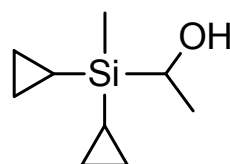
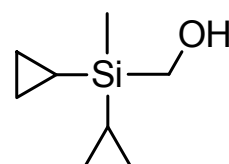
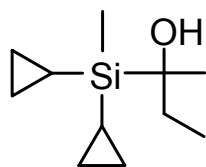
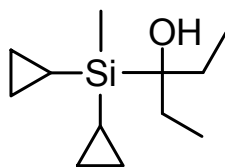
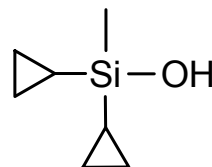
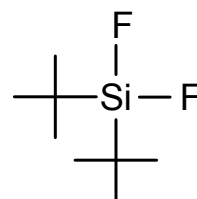
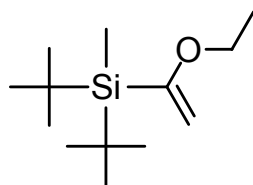
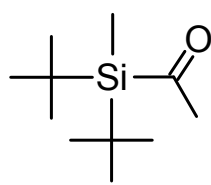
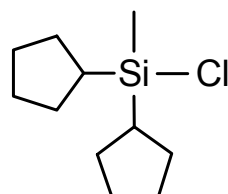
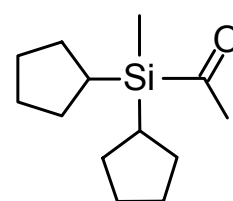
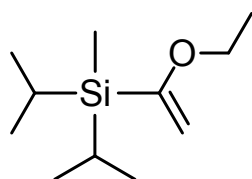
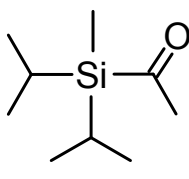
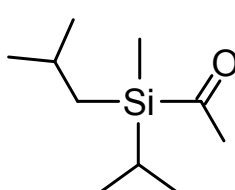
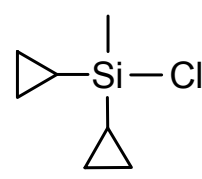
34

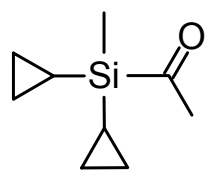


35

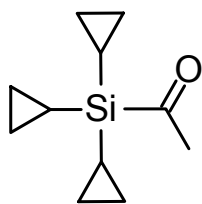


36

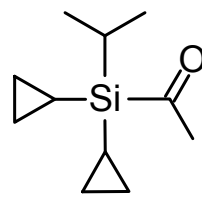
**37****38****39****40****41****42****43****44****45****46****47****48****49****50****51****52****53****54****55****56****57****58****59****60**



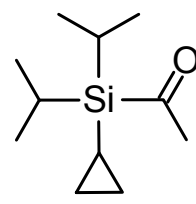
61



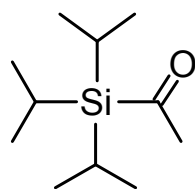
62



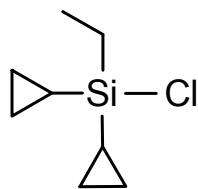
63



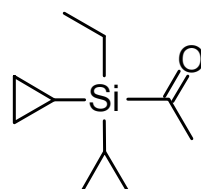
64



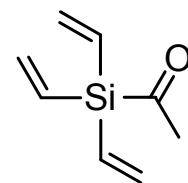
65



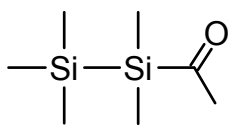
66



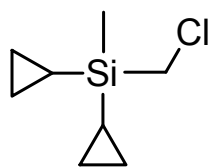
67



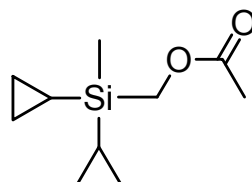
68



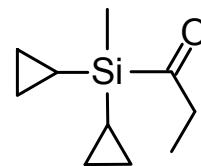
69



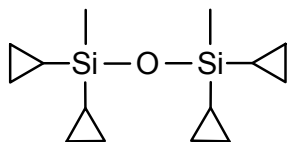
70



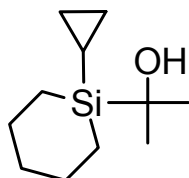
71



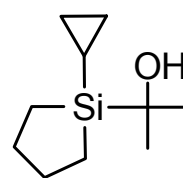
72



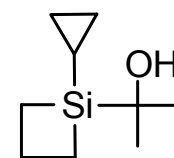
73



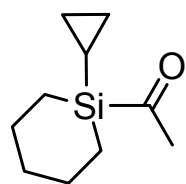
74



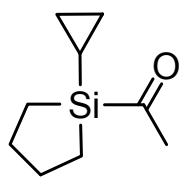
75



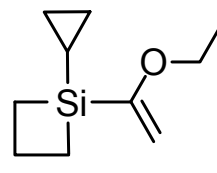
76



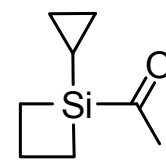
77



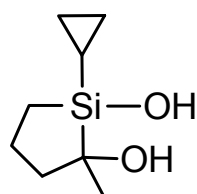
78



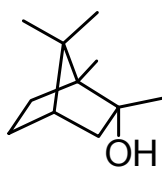
79



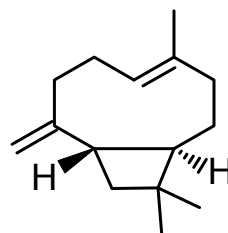
80



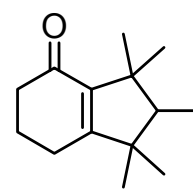
81



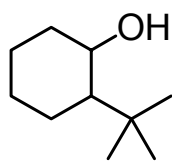
82



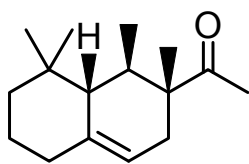
83



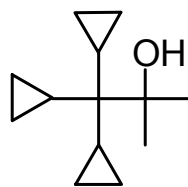
84



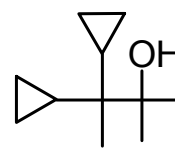
85



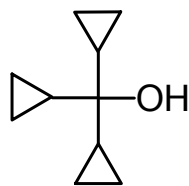
86



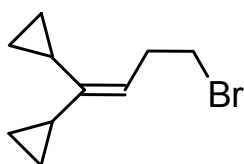
87



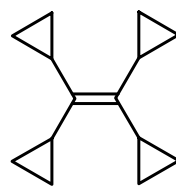
88



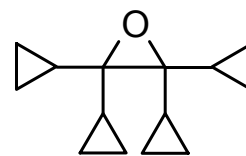
89



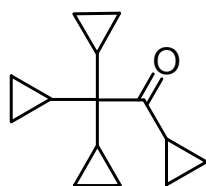
90



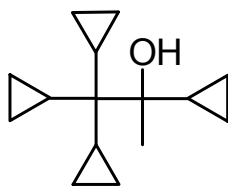
91



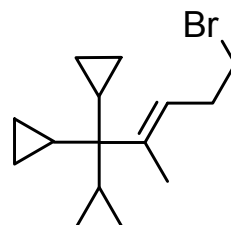
92



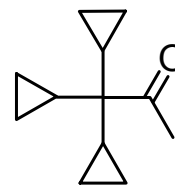
93



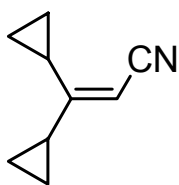
94



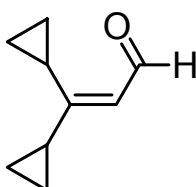
95



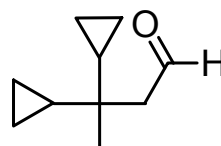
96



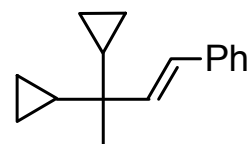
97



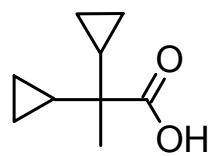
98



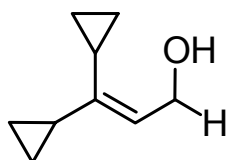
99



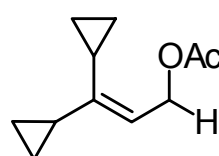
100



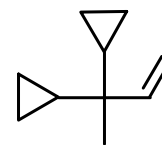
101



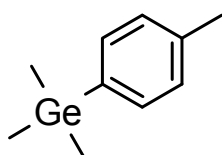
102



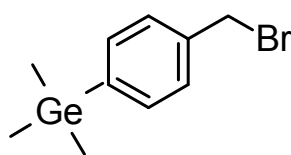
103



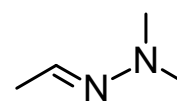
104



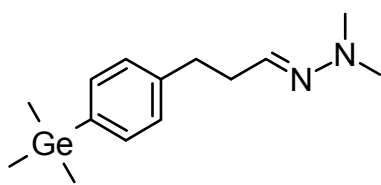
105



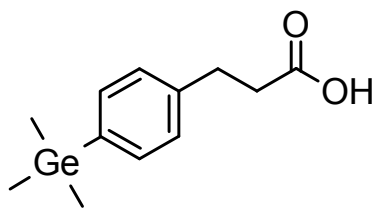
106



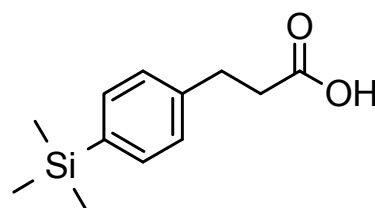
107



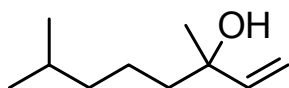
108



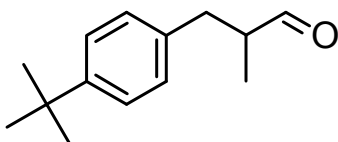
109



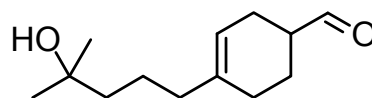
110



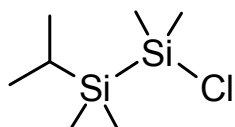
111



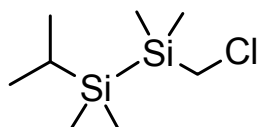
112



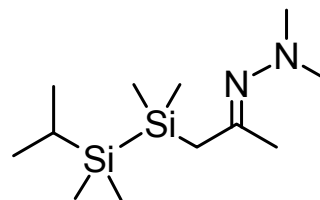
113



114



115



116

Danksagung

Ich möchte mich zuerst bei Herrn Prof. Dr. R. Tacke dafür bedanken, dass er mir die Verantwortung für die Bearbeitung dieses sehr spannenden und vielfältigen Themas übertragen hat, das aus einer Kooperation mit der Firma Givaudan Schweiz AG (Dübendorf, CH) hervorgegangen ist. Ich danke ihm sehr für die hervorragende Betreuung, seine ermutigenden Worte bei frustrierenden Synthesen und seine ansteckende, große Begeisterung für die Riechstoffchemie.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. P. Kraft (Givaudan Schweiz AG, Dübendorf, CH), dessen Mitbetreuung sowie dessen zahlreiche Anregungen in vielen motivierenden Telefonaten sehr zum Erfolg dieser Arbeit beitrugen. Mein Dank gilt ihm und A. E. Alchenberger, D. Lelievre sowie K. Grman von Givaudan Schweiz AG überdies für die olfaktorische Charakterisierung meiner Substanzen.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Frau S. Lorenzen, die mich innerhalb von fast 2 Jahren der Zusammenarbeit sehr konstruktiv bei meinen Synthesen unterstützte. Vielen Dank! Für die Aufnahme zahlloser NMR-Spektren danke ich Herrn Dr. R. Bertermann und Frau M.-L. Schäfer. Herrn Dr. R. Bertermann gilt außerdem besonderer Dank für seine Beratung in schwierigen Fällen und bei der Lösung einiger Spin-Systeme. Gerade ‚Last-minute-Proben‘ waren häufig auch auf das Engagement von Herrn Dr. P. Lippert und Herrn K. Junold angewiesen.

Ich möchte mich auch bei Herrn Dr. S. Wagner und Frau S. Lorenzen für die stets rasche Bearbeitung meiner GC/MS-Messungen bedanken. Herrn Dr. C. Burschka gilt mein Dank für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Ferner möchte ich mich bei Frau L. Michels und Frau S. Timmroth für ihre Ausdauer und stete Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der vielen Elementaranalysen bedanken.

Auch bei mir fiel immer mal „Glasbruch“ an – vielen Dank an Herrn B. Fertig für die rasche Reparatur und auch die passgenaue Anfertigung neuer Konstruktionen!

Herrn A. Schertzer sowie den Herren M. Reinhart, W. Obert und A. Ruf sei für die Hilfe bei technischen Problemen, die große Unterstützung bei der Einrichtung des Labors und die Wartung der Geräte und Einrichtungen gedankt. Herrn A. Schertzer möchte ich außerdem für die große Zuverlässigkeit und Hilfsbereitschaft beim Verschicken diverser Päckchen nach Dübendorf danken.

Unseren Sekretärinnen Frau L. Tietze, Frau I. Pross und Frau C. Walter danke ich für die Hilfe bei organisatorischen Problemen aller Art. Frau M. Kromm danke ich für die stets zuverlässige und umfangreiche Unterstützung beim Einsatz im Praktikum.

Danken möchte ich außerdem meinen F-Praktikanten Herrn A. Nashed und Herrn A. Kraft für ihre tatkräftige Unterstützung.

Ich habe mich in diesem Arbeitskreis sehr gut aufgehoben gefühlt. Dazu beigetragen haben vor allem die allmüttäglichen Runden im Kaffeeraum mit Frau Dr. J. Nätscher, Frau S. Cota, Herrn Dr. D. Troegel und Herrn Dr. B. Theis. Frau S. Cota danke ich für unsere harmonische Laborgemeinschaft, die auch die kleinen und großen alltäglichen Frustrationen im Labor erträglich machte. Die gute Labornachbarschaft mit Herrn Dr. D. Troegel und Herrn Dipl.-Ing. (FH) F. Möller sei auch an dieser Stelle nicht unerwähnt. Das gegenseitige „Ausleihen“ verschiedener Geräte und Chemikalien hat die Arbeit häufig stark erleichtert.

Frau Dr. J. Nätscher und Herrn Dr. D. Troegel danke ich überdies für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die stets gute Arbeitsatmosphäre, den guten Rat bei chemischen und anderen Problemen, die entspannenden Kaffeerunden und die lustigen Feiern.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, deren Unterstützung ich mir in jeder Hinsicht immer sicher sein konnte.

Ich danke meinem Mann Malte, der immer für mich da war und stets großes Verständnis und große Geduld mit meinen unerschöpflichen Laborgeschichten und -klagen hatte.