

**SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG
NEUARTIGER SILICIUM-, GERMANIUM- UND
ZINNORGANISCHER RIECHSTOFFE**

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Steffen Dörrich
aus Neustadt an der Aisch

Würzburg 2014

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:

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der Zeit von Mai 2010 bis September 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Reinhold Tacke durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Disila-Galaxolide and Derivatives: Synthesis and Olfactory Characterization of Silicon-Containing Derivatives of the Musk Odorant Galaxolide

S. Dörrich, J. B. Bauer, S. Lorenzen, C. Mahler, S. Schweetberg, C. Burschka, J. A. Baus, R. Tacke, P. Kraft

Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 11396–11408.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung.....	3
2.1	Disila-galaxolide und Derivate.....	3
2.2	Si/Ge/Sn-Bioisostere von Lilial und Bourgeonal.....	5
2.3	Acyclische siliciumhaltige Maiglöckchen-Riechstoffe.....	7
2.4	Sila- α -galbanone und Derivate.....	8
2.5	Siliciumhaltiges Derivat von δ -Damascone.....	9
3	Disila-galaxolide und Derivate.....	11
3.1	Modelluntersuchungen.....	11
3.2	Synthese und Charakterisierung der Zielverbindungen.....	13
3.3	Olfaktorische Charakterisierung.....	21
4	Si/Ge/Sn-Bioisostere von Lilial und Bourgeonal.....	25
4.1	Synthese.....	25
4.2	Olfaktorische Charakterisierung.....	28
4.3	Funktionelle Charakterisierung von hOR17-4.....	31
4.4	Computer-basierte und theoretische Studien.....	33
5	Acyclische siliciumhaltige Maiglöckchen-Riechstoffe.....	37
5.1	Synthese.....	37
5.2	Olfaktorische Charakterisierung.....	40
6	Sila-α-galbanone und Derivate.....	43
6.1	Synthese.....	43
6.2	Olfaktorische Charakterisierung.....	49
7	Beiträge zur Synthese eines siliciumhaltigen Derivats von δ-Damascone.....	51
8	Zusammenfassung.....	53
9	Summary.....	61
10	Experimenteller Teil.....	69
10.1	Arbeits- und Messtechnik.....	69
10.1.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	69
10.1.2	Messtechnik.....	70
10.2	Synthesen.....	74
11	Literaturverzeichnis.....	127
Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen.....		137
Anhang B: Formelregister.....		167
Danksagung.....		173

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Ac	Acetyl
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	Attenuated Total Reflection
Ber.	Berechnet
B(pin)	4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl
COSY	Correlated Spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
∅	Durchschnitt
d	Tag(e)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DMP	1,1,1-Tris(acetyloxy)-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1 <i>H</i>)-on (Dess–Martin-Periodinan)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EI	Elektronenstoßionisation
EC ₅₀	Konzentration mit halbmaximalem Effekt
E _{max}	maximal erreichbarer Effekt
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
EXSY	Exchange Spectroscopy
FT	Fourier Transformation
Fura-2	calciumsensitiver Fluoreszenzfarbstoff (CAS 96314-98-6)
G-Protein	Guaninnucleotid-bindendes Protein
GC	Gaschromatographie
Gef.	Gefunden
h	Stunde(n)
Me	Methyl
HEK	Human Embryonic Kidney
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

hOR	Human Olfactory Receptor
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	Hertz
IR	Infrarot
λ	Wellenlänge
LC	Liquid Chromatography
LDA	Lithiumdiisopropylamid
M	Molar(er)
M_r	relative Molekülmasse
min	Minute(n)
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography
MS	Massenspektrometrie
Ms	Methansulfonyl
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
<i>nor</i>	Ersatz einer Methyl-Gruppe durch ein Wasserstoff-Atom
<i>p</i>	para
p.a.	zur Analyse (pro analysi)
PCC	Pyridiniumchlorochromat
Ph	Phenyl
QSAR	Quantitative Struktur–Wirkungs-Beziehung
Sdp.	Siedepunkt
SEM	Standardfehler des arithmetischen Mittels
Smp.	Schmelzpunkt
SW	Wahrnehmungsschwellenwert (Schwellenwert)
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMOP	2,4,6-Trimethoxyphenyl
T-REx	Tetracycline-Regulated Expression
Ts	Toluolsulfonyl
u	atomare Masseneinheit

br. s	breites Singulett
d	Dublett
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

1 Einleitung

Die Parfüm- und Verbrauchsgüterindustrie steht unter ständigem Druck neue und innovative Düfte zu entwickeln. Angetrieben von permanent wechselnden Trends werden neue, intensive Riechstoffe mit innovativen olfaktorischen Eigenschaften gesucht, um der Nachfrage des Marktes gerecht zu werden und somit die eigene Marktposition zu stärken. Häufig werden dazu neu entwickelte Duftstoffe nur konzernintern verwendet, um eigenen Parfüms eine einzigartige Note zu verleihen.^[1] Zudem führen neuere Untersuchungen mit verbesserten Analysemethoden immer wieder dazu, dass umweltschädliche (Moschusxylol (**1a**))^[2] oder toxikologisch bedenkliche (Versalide (**2a**))^[3] kommerzielle Riechstoffe erkannt und dann durch weniger problematische substituiert werden müssen (Abb. 1). Auch natürliche Riechstoffe werden verstärkt durch synthetische Alternativen ersetzt. Teure pflanzliche Extrakte, wie Jasminöl^[4] oder Rosenöl^[5], und Riechstoffe tierischer Herkunft, wie Ambra^[6] oder Moschus^[7], werden unter anderem aus ökonomischen und ethischen Gründen durch synthetische Riechstoffe ausgetauscht.

Diese Herausforderungen können durch die Entwicklung neuer Riechstoffe auf Silicium-Basis aufgrund der Bioisosterie^[8] von Kohlenstoff- und Silicium-Verbindungen unter Verwendung zweier Strategien bewältigt werden.^[9,10] Ein Weg ist die so genannte Sila-Substitution (C/Si-Austausch), d. h. Silicium-Analoga bekannter Riechstoffe werden durch den formalen Austausch von Kohlenstoff- durch Silicium-Atome dargestellt, was beispielweise bei Moschusxylol (**1a** → **1b**)^[10b] und Versalide (**2a** → **2b**)^[10i] zu deutlich veränderten olfaktorischen Eigenschaften führte (Abb. 1). Die zweite Strategie nutzt die speziellen chemischen Eigenschaften des Siliciums zur Synthese komplett neuer siliciumhaltiger Verbindungen wie z. B. den Patchouli-Riechstoff Tricyclopropyl(1-hydroxy-1-methylethyl)silan (**3b**, Abb. 1). Das ist vor allem dann von großem Wert, wenn das entsprechende Kohlenstoff-Analoga nicht oder wie im Fall von 1,1,1-Tricyclopropyl-2-methylpropan-2-ol (**3a**, Abb. 1) nur sehr aufwändig synthetisiert werden kann.^[10m]

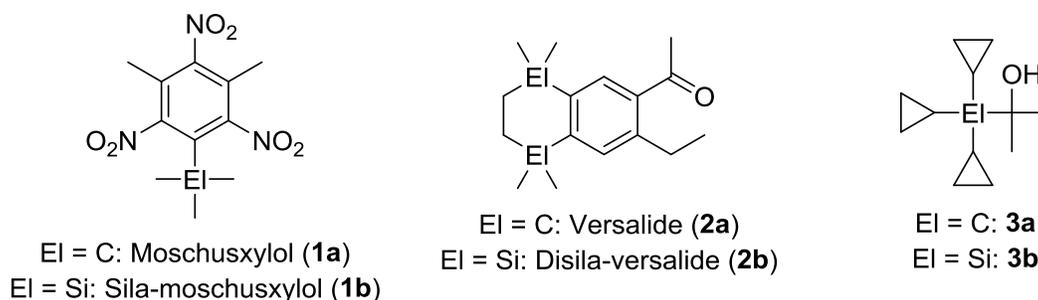
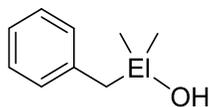


Abb. 1. Strukturformeln von **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a** und **3b**.

Das C/Si-Bioisosterie-Konzept basiert auf der großen Ähnlichkeit von Kohlenstoff und Silicium infolge ihrer direkten Nachbarschaft im Periodensystem. Aber gerade die intrinsischen Unterschiede von Kohlenstoff und Silicium – unter anderem im Kovalenten Radius, in der Atommasse und in der Elektronegativität – führen im Vergleich zur analogen Kohlenstoff-Verbindung zu einer Veränderung der Silicium-Verbindung in Gestalt und Größe, konformativer Flexibilität, Ladungsverteilung und chemischer Reaktivität. Die olfaktorischen Eigenschaften eines Riechstoffs können deshalb durch die Sila-Substitution verändert und im Idealfall verbessert werden. So verändert sich die Bindungsaffinität zu olfaktorischen Rezeptoren, folglich auch die Geruchsschwelle, und durch unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit verschiedenen Rezeptoren auch das Geruchsprofil. Durch die höhere Atommasse von Silicium wird der Dampfdruck des Silia-Riechstoffs erniedrigt, wodurch ein langanhaltender Geruch realisiert werden kann. Auch die chemische Stabilität und Bioabbaubarkeit kann durch die Sila-Substitution beeinflusst werden. Silicium-Element-Mehrfachbindungen sind unter physiologischen Bedingungen nicht stabil, und auch Si-H-, Si-OH- und Si-N-Bindungen zeigen eine deutlich höhere Reaktivität als C-H-, C-OH- und C-N-Bindungen, sodass sich die Sila-Substitution von Riechstoffen aus Gründen der chemischen Stabilität meist auf quartäre Kohlenstoffzentren beschränkt.

Das Konzept der C/Si-Bioisosterie kann, wie bei **4a–4d** (Abb. 2), auch auf die höheren Homologen Germanium und Zinn ausgeweitet werden.^[10b–10f,11] Allerdings unterscheiden sich die Bioisostere in diesem Fall sehr stark in ihrer chemischen Reaktivität und Stabilität. Während die Kohlenstoff- (**4a**), Silicium- (**4b**) und Germanium-Analoga (**4c**) blumige Maiglöckchen-Noten aufweisen, ist die Zinn-Verbindung (**4d**) aufgrund ihrer Instabilität geruchlos.^[10e]



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

Abb. 2. Strukturformeln von **4a–4d**.

Diese Beispiele zeigen, dass das Bioisosterie-Konzept ein wirkungsvolles Instrument für die detaillierte Untersuchung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Riechstoffen sowie für die kommerzielle Entwicklung neuartiger Duftstoffe ist.

2 Zielsetzung

Basierend auf dem Konzept der C/Si-Bioisosterie sollte diese Arbeit die bisher auf dem Gebiet der siliciumorganischen Riechstoffe durchgeführten Untersuchungen fortsetzen und weiter vertiefen. Der Schwerpunkt lag dabei einerseits auf vergleichenden Struktur–Geruchs-Analysen bekannter Kohlenstoff-basierter Riechstoffe und deren Silicium-Analoga und andererseits auf der Synthese und olfaktorischen Charakterisierung Silicium-basierter Verbindungen, deren Kohlenstoff-Analoga nicht oder nur schwer zugänglich sind. Durch diese Untersuchungen sollte der Einfluss der durch Sila-Substitution modifizierten molekularen Parameter auf Geruchsprofil und Schwellenwert, also die Riechstoff–Rezeptor-Wechselwirkung, systematisch erforscht werden. Eine Ausweitung des Konzepts der C/Si-Bioisosterie auf die höheren Homologen Germanium und Zinn sollte einen Beitrag zur Erforschung des bisher kaum verstandenen Mechanismus der Riechstofferkennung liefern. Weiterhin sollten unter Nutzung der speziellen Möglichkeiten der Silicium-Chemie effiziente und industriell interessante Synthesen neuer Riechstoffe entwickelt werden. Die einzelnen Ziele werden in den folgenden Abschnitten detailliert erläutert.

2.1 Disila-galaxolide und Derivate

Moschus-Riechstoffe sind in der Parfümerie unverzichtbar, um einer Duftkomposition Volumen, Diffusivität, Wärme und Sinnlichkeit zu verleihen. Zusätzlich fixieren diese das Parfüm auf Haut und Gewebe, was die Duftwirkung nach der Applikation deutlich verlängert, weshalb sich nahezu kein Parfüm auf dem Markt befindet, das nicht irgendeinen Moschus-Riechstoff enthält. Dadurch kann man die Entwicklungsgeschichte der Parfümherstellung in Epochen entsprechend ihres überwiegend verwendeten Moschus-Riechstoffs gliedern. Die erste große Epoche bildeten die sogenannten Nitromoschus-Riechstoffe,^[12] wie Moschusxylol (**1a**, Abb. 1) oder musk ketone (**5**, Abb. 3), welche in der Parfümerie bis in die 1960er Jahre allgegenwärtig waren, und dem natürlichen Moschus-Extrakt durch ihren pudrig-warmen, leicht animalischen Moschus-Geruch stark ähnelten. Nitromoschus-Riechstoffe sind allerdings aufgrund ihrer Instabilität unter alkalischen Bedingungen, ihrer photochemischen Reaktivität und ihrer umweltschädlichen Eigenschaften (Bioakkumulation) problematisch und finden deshalb aktuell nahezu keine Verwendung mehr.^[2,12]

Die Einführung des ersten aromatischen nitrogruppenfreien Moschus-Riechstoffs Phantolide (**6a**, Abb. 3) leitete die zweite Epoche ein. Allerdings war Phantolide (**6a**) mit einem

Wahrnehmungsschwellenwert (Schwellenwert (SW)) von 6.7 ng l^{-1} Luft wesentlich schwächer als musk ketone (**5**, SW 0.1 ng l^{-1} Luft) und dadurch nur eingeschränkt verwendbar. Der erste kommerziell erfolgreiche polycyclische Moschus-Riechstoff war Tonalide (**7**, Abb. 3), welches wegen seiner besonderen Eignung als Fixateur auch als Fixolide vermarktet wurde.^[12]

Die dritte große Epoche nach musk ketone (**5**) und Tonalide/Fixolide (**7**) wurde in den frühen 1970er Jahren durch die weit verbreitete Verwendung des schon 1961 von L. G. Heeringa und M. G. J. Beets entdeckten Moschus-Riechstoffs Galaxolide (**8a**, Abb. 3) eingeläutet,^[13] welcher nur aufgrund seiner schlechten Bioabbaubarkeit und der daraus resultierenden Anreicherung in der Umwelt allmählich an Bedeutung verliert. Trotzdem ist Galaxolide (**8a**) wirtschaftlich noch immer sehr bedeutend, insbesondere seit die (4*S*)-Enantiomere selektiv im industriellen Maßstab dargestellt werden, was die Belastung der Umwelt deutlich reduziert. Der Geruch der Galaxolide-Mischung (4*RS*,7*SR*)-**8a**/(4*RS*,7*RS*)-**8a** ist nahezu komplett auf diese (4*S*)-Isomere zurückzuführen.^[14] Das Isomer (4*S*,7*R*)-**8a** besitzt die typischste, klare Moschus-Note und einen Schwellenwert von 0.63 ng l^{-1} Luft. Das (4*S*,7*S*)-**8a** Diastereomer hat eine vergleichbare Intensität (SW 1.00 ng l^{-1} Luft), wohingegen die Verbindungen (4*R*,7*S*)-**8a** (SW 130 ng l^{-1} Luft) und (4*R*,7*R*)-**8a** (SW 440 ng l^{-1} Luft) deutlich schwächer sind und somit kaum zum Geruchsprofil beitragen.^[14] Dies lässt vermuten, dass sich die Methyl-Gruppe an C-7 von **8a** in einer hydrophoben Region des Riechrezeptors befindet, die sterisch nicht sehr empfindlich ist, wohingegen die Methyl-Gruppe an C-4 ausschlaggebend für den moschusartigen Geruchseindruck ist.^[15]

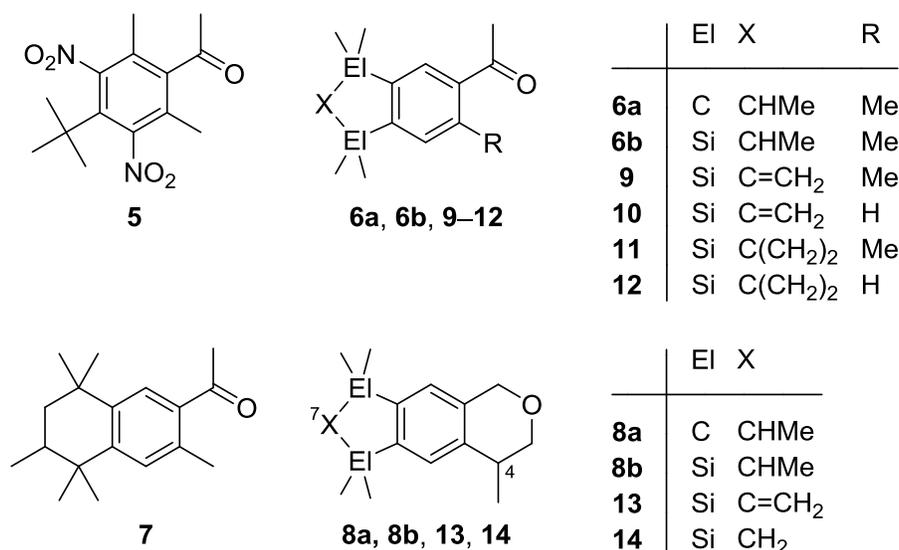


Abb. 3. Strukturformeln von **5**, **6a**, **6b**, **7**, **8a**, **8b** und **9–14**.

Bei der Untersuchung von Disila-phantolide (**6b**) und dessen Derivaten **9–12**, die alle ein moschusartiges Geruchsprofil aufweisen,^[10m] wurde die erstaunliche Entdeckung gemacht, dass das Methylen-Derivat **9** einen sehr viel niedrigeren Schwellenwert (0.79 ng l^{-1} Luft) besitzt als die Stammverbindung Phantolide (**6a**, SW 6.7 ng l^{-1} Luft); sogar das *nor*-Derivat **10** (SW 0.94 ng l^{-1} Luft) ist immer noch intensiver als Phantolide (Abb. 3).^[10m] Im Vergleich zu Disila-phantolide (**6b**, SW 18 ng l^{-1} Luft) sind die Methylen-Derivate **9** und **10** sogar ungefähr 20-mal so intensiv. Folglich spielt das hydrophobe Rückgrat der polycyclischen Moschus-Riechstoffe eine ausschlaggebendere Rolle als anfangs vermutet, weshalb der Einfluss dieses Rückgrats auf die olfaktorischen Eigenschaften des polycyclischen Moschus-Riechstoffs Galaxolide (**8a**) näher untersucht werden sollte. Dazu sollten Disila-galaxolide (**8b**) sowie dessen 7-Methylen-Derivat **13** und 7-*nor*-Derivat **14** dargestellt und auf ihre olfaktorischen Eigenschaften hin untersucht werden (Abb. 3). Besonderes Augenmerk sollte dabei auf die olfaktorische Charakterisierung der einzelnen Stereoisomere (*4S,7R*)-**8b**, (*4R,7S*)-**8b**, (*4R,7R*)-**8b**, (*4S,7S*)-**8b**, (*S*)-**13**, (*R*)-**13**, (*S*)-**14** und (*R*)-**14** gelegt werden. Im Vergleich mit der frei drehbaren Acetyl-Gruppe in **6a**, **6b** und **9–12** sind die siliciumhaltigen Zielverbindungen **8b**, **13** und **14** in ihrer konformativen Flexibilität stärker eingeschränkt, wodurch sie sehr nützlich für eine detaillierte Struktur-Geruchs-Analyse auf dem Gebiet der Moschus-Riechstoffe sein sollten.

2.2 Si/Ge/Sn-Bioisostere von Lilial und Bourgeonal

Der erste Schritt bei der Geruchswahrnehmung ist die Erkennung eines Riechstoffmoleküls durch spezielle G-Protein-gekoppelte Rezeptoren in den Zilien (Riechhärchen) der Riechsinneszellen, den olfaktorischen Rezeptoren. Die meisten olfaktorischen Rezeptoren erkennen ein breites Ligand-Spektrum, reagieren also auf eine ganze Reihe von Riechstoffen. Jeder Riechstoff wechselwirkt mit unterschiedlicher Affinität mit einer unterschiedlichen Anzahl von olfaktorischen Rezeptoren, und aus dem resultierenden kombinatorischen Code setzt sich der wahrgenommene Geruch zusammen.^[16] Der Erkennungsprozess, der den einleitenden Aktivierungsschritt regelt wenn ein Riechstoff mit dem Rezeptor wechselwirkt, ist immer noch wenig verstanden und wird dementsprechend kontrovers diskutiert. Häufig diskutierte Mechanismen für die Riechstoff-erkennung sind Erkennung durch Oberflächenkontakte (Schlüssel-Schloss-Prinzip),^[17] Molekülschwingungen,^[18] eine Kombination aus beidem („swipe card“-Modell)^[19] oder eine Kombination von Oberflächenerkennung und passender Dynamik des Protein/Ligand-Komplexes.^[20] Um den molekularen Erkennungsprozess der Riechstoffwahrnehmung weiter aufzuklären, sollte eine

gezielte Sila-, Germa- und Stanna-Substitution des quartären Kohlenstoff-Atoms in der hydrophoben Seitenkette der Maiglöckchen-Riechstoffe Lilial (**15a** → **15b/15c/15d**) und Bourgeonal (**16a** → **16b/16c/16d**) durchgeführt werden (Abb. 4).^[9,10]

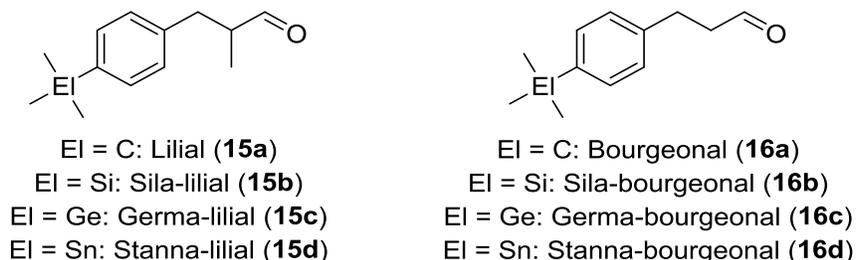


Abb. 4. Strukturformeln von **15a–15d** und **16a–16d**.

Alle Modellverbindungen zeigen ein hohes Maß an Bioisosterie, weisen kleine und definierte Unterschiede in der Größe ihrer hydrophoben Seitenkette, aber erhebliche Unterschiede in ihren Molekülschwingungen auf, was es ermöglichen sollte, zwischen den diskutierten Erkennungsprozessen der Riechstoffwahrnehmung zu unterscheiden. Für diese C/Si/Ge/Sn-Bioisosteriestudie wurden Lilial (**15a**) und Bourgeonal (**16a**) als Modellverbindungen ausgewählt, da hOR17-4 (= hOR1D2; einer von nur 34 deorphanisierten menschlichen Riechrezeptoren)^[21] durch diese Maiglöckchen-Riechstoffe aktiviert wird.^[22] Die Verbindungen **15b–15d** und **16b–16d** sollten synthetisiert und olfaktorisch charakterisiert werden. In Kooperation sollten zusätzlich die Aktivierung des heterolog exprimierten hOR17-4-Rezeptors durch **15a–15d** und **16a–16d** sowie die Ligand–Rezeptor-Wechselwirkung mittels Computer-basierter und theoretischer Studien untersucht werden. Ziel war es, den molekularen Mechanismus der Riechstofferkennung bei hOR17-4 durch Kombination dieser *in-vivo*-, *in-vitro*- und *in-silico*-Daten aufzuklären.

2.3 Acyclische siliciumhaltige Maiglöckchen-Riechstoffe

Maiglöckchen-Riechstoffe sind für die Parfümherstellung mit einem Anteil von etwa 20% sowohl umsatz- als auch mengenmäßig die wichtigste Duftklasse, weshalb die Aufklärung der Struktur-Geruchs-Beziehung von Maiglöckchen-Riechstoffen ein beständiger Bestandteil der Riechstoffforschung ist.^[23,24] Vor kurzem wurde entdeckt, dass 5,7,7-Trimethyl-4-methylenoctanal (**17a**, Abb. 5) interessante olfaktorische Eigenschaften, wie einen frisch-blumigen lilialähnlichen Maiglöckchen-Geruch und einen Schwellenwert von 15.8 ng l⁻¹ Luft, aufweist.^[25] Verbindung **17a** ist der erste Vertreter einer neuen Klasse von Maiglöckchen-Riechstoffen, welche keinen aromatischen Ring wie Lilial (**15a**, Abb. 4), keinen aliphatischen Ring wie Lyrall (**18**) und keine bifunktionelle Wasserstoffbrücken-Donor-Akzeptor-Einheit wie 7-Hydroxycitronellal (**19**) enthält (Abb. 5). Zudem ist die Doppelbindung in **17a** nicht Teil der Hauptkette und verstößt somit gegen Pelzers Maiglöckchen-Regel für Carbonyl-Verbindungen.^[26] Auf reges Interesse stößt Verbindung **17a** vor allem wegen der Abwesenheit eines aromatischen Rings, da der weit verbreitete und wichtige Maiglöckchen-Riechstoff Lilial (**15a**) kürzlich als mutagen eingestuft wurde.^[27,28] Nicht Lilial (**15a**) selbst, sondern sein Metabolit 4-*tert*-Butylbenzoesäure (**20**, Abb. 5) zeigt eine mutagene Wirkung, weshalb bei der Erforschung neuer Maiglöckchen-Riechstoffe vorbeugend auf das aromatische Strukturmotiv verzichtet wird.

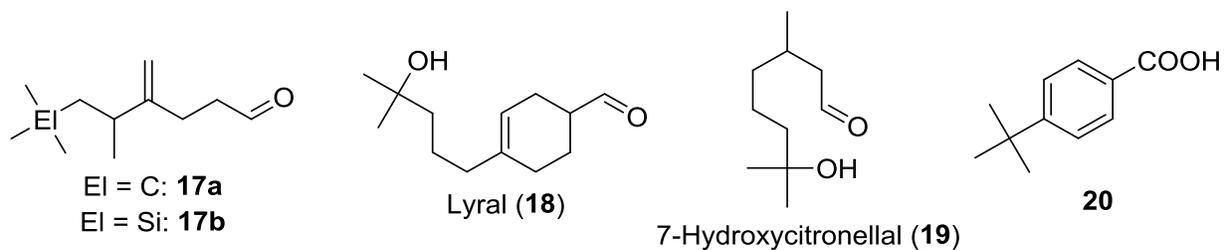


Abb. 5. Strukturformeln von **17a**, **17b** und **18–20**.

Allerdings weist die neue Maiglöckchen-Leitstruktur **17a** zwei Nachteile auf, die für eine erfolgreiche Vermarktung als Lilial-Ersatzstoff überwunden werden müssen: (i) Die molare Masse von **17a** ($M_r = 182.3$) ist deutlich niedriger als die von Lilial (**15a**) ($M_r = 204.3$), wodurch die Substantivität und das Haftvermögen bei der Anwendung deutlich beeinträchtigt werden. Um diesen Nachteil auszugleichen, sollte eine Sila-Substitution der Leitverbindung (**17a** → **17b**) durchgeführt werden (Abb. 5), da sich der Dampfdruck von 5-Methyl-4-methylen-6-(trimethylsilyl)hexanal (**17b**) aufgrund der höheren molaren Masse ($M_r = 198.4$) im Vergleich zu **17a** spürbar

erniedrigen sollte. In systematischen Studien unseres Arbeitskreises zu Silicium-basierten Riechstoffen wurde des Öfteren sogar eine bessere Substantivität und ein besseres Haftvermögen beobachtet, als man allein auf Basis des Dampfdrucks erwartet hätte.^[9,10] Auch im Falle von **17a** wurde durch die Sila-Substitution (\rightarrow **17b**) eine Verbesserung der Substantivität erwartet. (ii) Da der Schwellenwert von **17a** ($15.8 \text{ ng l}^{-1} \text{ Luft}$)^[25] sehr viel höher ist als der von Lilial (**15a**, $0.10 \text{ ng l}^{-1} \text{ Luft}$)^[10j], erschien es möglich, die Rezeptoraffinität von **17a** durch Vergrößerung der hydrophoben Gruppe (Sila-Substitution, **17a** \rightarrow **17b**) zu verbessern. Während sich die Schwellenwerte von Lilial (**15a**) und Bourgeonal (**16a**, Abb. 4) durch Sila-Substitution leicht erhöhten,^[10j] könnte sich dieser Effekt im Fall von **17a** umdrehen. Da die Passgenauigkeit von **17a** in die Rezeptorbindungstasche noch nicht perfekt zu sein scheint, könnte eine Vergrößerung der Molekülgröße die hydrophoben Wechselwirkungen mit dem Rezeptor verbessern und somit die Geruchsschwelle erniedrigen.

Aufgrund dieser Überlegungen sollte eine strategische Sila-Substitution der Leitverbindung **17a** (\rightarrow **17b**) und eine vergleichende olfaktorische Charakterisierung von **17a** und **17b** durchgeführt werden.

2.4 Sila- α -galbanone und Derivate

α -Galbanone (α -Dynascone, **21a**) wurde während der olfaktorischen Kontrolle des technischen Produkts α -Damascone (**22**) als Spurenverunreinigung mittels gaschromatographischer Sniffing-Techniken entdeckt, und nach Isolierung, Strukturaufklärung und gezielter Synthese zeigte sich, dass diese Spurenverunreinigung ein extrem starker Riechstoff der grün-fruchtig-blumigen Geruchsklasse ist und an Galbanharz, Ananas, Hyazinthe und an Ionone (**23a–23c**) erinnert (Abb. 6). α -Galbanone (α -Dynascone, **21a**) zeigt gute Anwendungseigenschaften, ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis und vor allem einen einzigartigen Geruch, weshalb es zu einem der erfolgreichsten Riechstoffe der Parfümerie wurde.^[29] Die Substitution der geminalen Methyl-Gruppen durch ein Butan-1,4-diyl-Fragment (**21a** \rightarrow **24a**, Abb. 6) erhöht – unter Beibehaltung der oben genannten Vorteile – deutlich die Substantivität.^[30] Folglich kann der spirocyliche Riechstoff **24a** in jedem Bereich der Feinparfümerie und der Parfümierung von Alltagsprodukten (Haushaltsprodukte, Kosmetik) verwendet werden, insbesondere in Waschmitteln und Weichspülern, wo langanhaltende Duftstoffe benötigt werden.^[30]

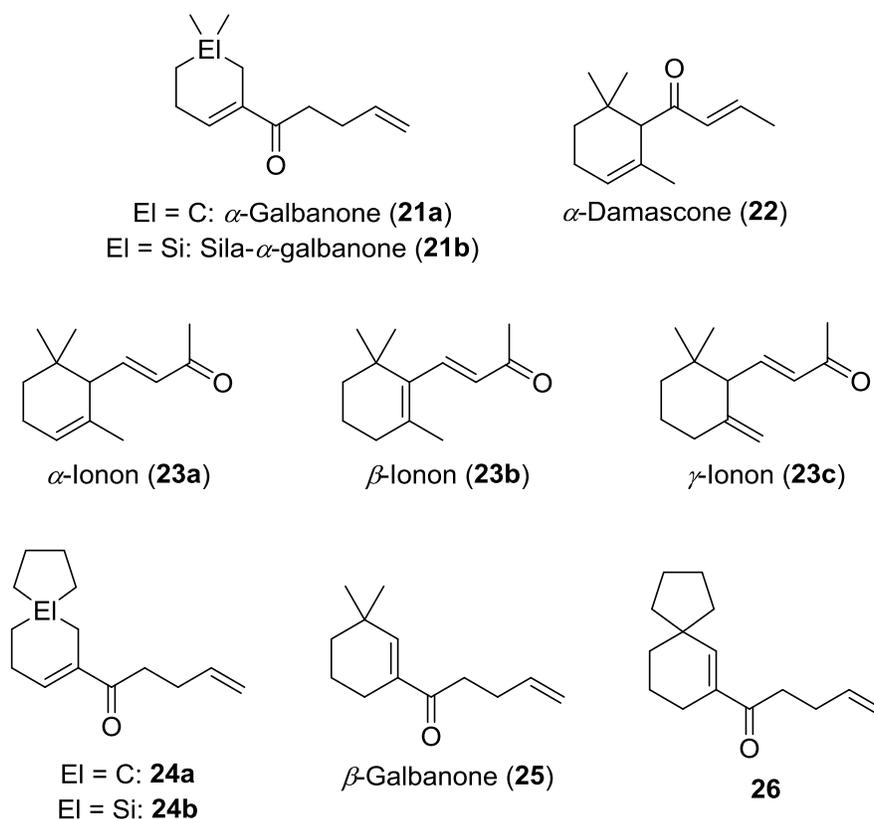


Abb. 6. Strukturformeln von **21a**, **21b**, **22**, **23a**, **23b**, **23c**, **24a**, **24b**, **25** und **26**.

Die meisten Syntheserouten zu **21a** und **24a** sind nicht effizient, und oft werden Mischungen der α -Isomere **21a** und **24a** und ihrer jeweiligen β -Isomere **25** und **26** erhalten (Abb. 6).^[30,31] In beiden Fällen sind jeweils die α -Isomere stärker als die β -Isomere, die zudem auch nicht nach Galbanharz riechen. Deshalb sollten effiziente Synthesen unter Nutzung der speziellen Möglichkeiten der Silicium-Chemie entwickelt werden, die ausschließlich die bevorzugten α -Isomere **21b** (Sila- α -galbanone) und **24b** liefern. Die C/Si-Paare **21a/21b** und **24a/24b** sollten anschließend vergleichend olfaktorisch charakterisiert werden.

2.5 Siliciumhaltiges Derivat von δ -Damascone

Bulgarisches Rosenöl, gewonnen durch Wasserdampfdestillation der Blütenblätter der Damaszener Rose (*Rosa damascena*), gehört mit einem Preis von 5000 bis 10000 \$/kg zu den kostbarsten Rohstoffen der Parfümindustrie. Die darin enthaltenen Riechstoffe β -Damasconone (**27**) und β -Damascone (**28**) (Abb. 7) sind trotz ihrer sehr geringen Konzentration essentiell für den Duft des Öls.^[5] Da ohne diese beiden Verbindungen eine überzeugende synthetische Nachbildung von Bulgarischem Rosenöl nicht möglich ist, sind sie von großer ökonomischer Bedeutung,

weshalb die Synthese dieser und ähnlicher Verbindungen mit großem Nachdruck verfolgt wurde. Im Zuge dessen wurde die unnatürliche Verbindung δ -Damascone (**29**, Abb. 7) entdeckt und aufgrund ihres hervorragend frischen, typisch rosigen, fruchtigen und ätherischen Geruchs und vor allem wegen ihres effizienten synthetischen Zugangs durch Diels-Alder-Reaktionen erfolgreich vermarktet.^[32,33] Die Vermarktung spirocyclischer Derivate wie **30a** und **31** (Abb. 7) (Austausch der geminalen Methyl-Gruppen durch verschiedene Ring-Systeme)^[34] ließ sich aus ökonomischen Gründen nicht verwirklichen, weshalb eine kostengünstigere Synthese auf Basis der Silicium-Chemie entwickelt werden sollte.

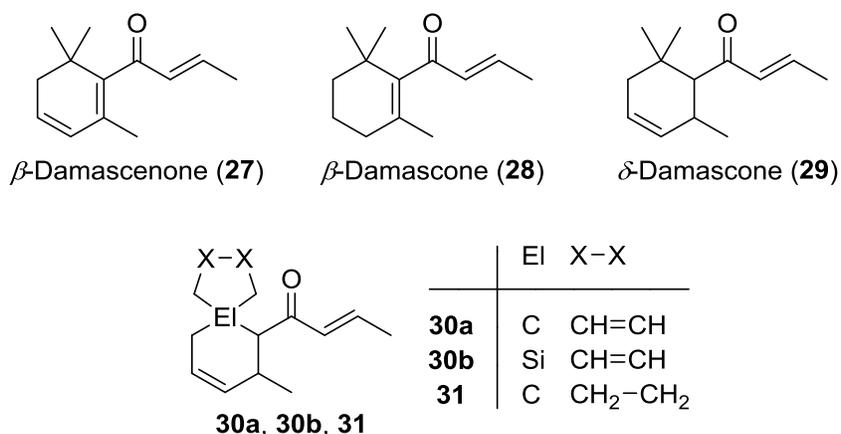


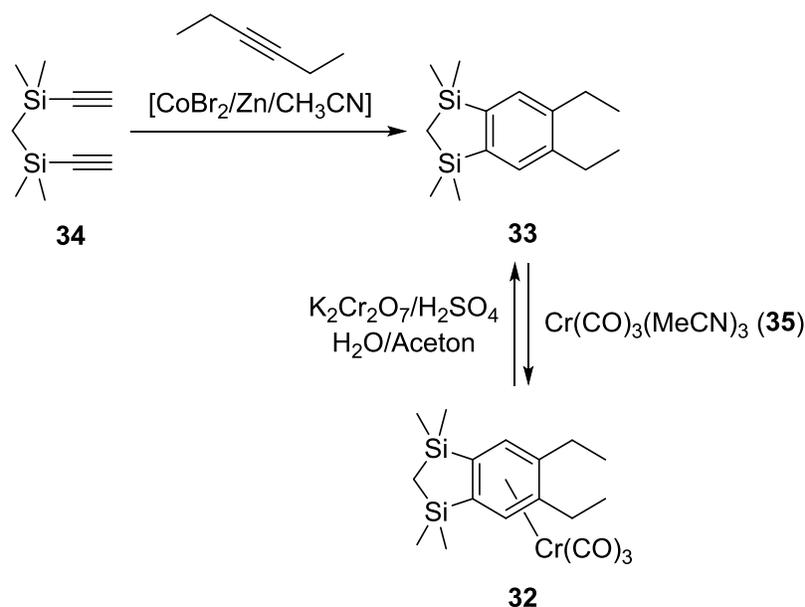
Abb. 7. Strukturformeln von **27–29**, **30a**, **30b** und **31**.

Als Zielmolekül wurde Verbindung **30b** (Abb. 7) ausgewählt, da das spirocyclische Grundgerüst durch Ringschlussmetathese entsprechender Alkenylsilane kostengünstig darstellbar sein sollte.^[35,36] Zudem wurde vermutet, dass sich die Doppelbindung im hydrophoben Rückgrat, ähnlich wie bereits bei Disila-phantolide (**6b**) und seinen entsprechenden Doppelbindungs-Derivaten **9** und **10** beobachtet (Abb. 3),^[10m] positiv auf die Rezeptorbindung auswirkt. Aufgrund der potentiellen Anwendung im Bereich Waschmittel und Wäschepflege eignet sich die Sila-Substitution hier in besonderer Weise, da sich dadurch der Dampfdruck sowie die Lipophilie der Verbindung erhöht,^[9] was die Substantivität und das Haftvermögen auf Textilfasern deutlich verbessern sollte.

3 Disila-galaxolide und Derivate

3.1 Modelluntersuchungen

Tricarbonyl(η^6 -1,3-disilaindan)chrom(0)-Komplexe nehmen als Zwischenprodukte in der Synthese der Disila-galaxolide-Stereoisomere die entscheidende Schlüsselposition ein. Da 1,3-Disilaindan-Chrom-Komplexe bis dato nicht in der Literatur beschrieben waren, wurde die grundlegende Chemie dieser Verbindungen anhand von Modelluntersuchungen erforscht. Eine Komplexierung von Arenen mit der elektronenziehenden Tricarbonylchrom-Gruppe (gefolgt von der Dekomplexierung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe) ermöglicht viele Reaktionen am Aromaten, die ohne die Komplexierung nicht ablaufen würden.^[37] Zusätzlich bieten unsymmetrisch 1,2- oder 1,3-substituierte Arentricarbonylchrom(0)-Komplexe aufgrund ihrer Planarchiralität interessante stereochemische Möglichkeiten für die Synthese.^[37] Zur Untersuchung der chemischen Reaktivität wurde Modellverbindung **32** und deren Dekomplexierung zum 1,3-Disilaindan **33** ausgewählt (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **32** und **33**.

Die Modellverbindung Tricarbonyl(η^6 -5,6-diethyl-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan)-chrom(0) (**32**) wurde gemäß Schema 1 dargestellt. Eine cobaltkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von 1,1-Bis(ethynyldimethylsilyl)methan (**34**) und Hex-3-in unter Verwendung des Katalysatorsystems Cobalt(II)bromid und Zinkstaub in Acetonitril^[38] ergab in 38%iger Ausbeute 5,6-Diethyl-

1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan (**33**). Nachfolgende Umsetzung von **33** mit Tris(acetonitril)-tricarbonylchrom(0) (**35**) lieferte in 95%iger Ausbeute **32**, und dessen Dekomplexierung mit dem Jones-Reagenz ergab schließlich **33** in 82%iger Ausbeute.

Mit der Darstellung der Modellverbindung **32** wurde ein effizienter Weg zur Synthese von Tricarbonyl(η^6 -1,3-disilaindan)chrom(0)-Komplexen aufgezeigt. Zusätzlich wurden geeignete Bedingungen für eine effektive Dekomplexierung von **32** (\rightarrow **33**) ohne Si–C-Bindungsspaltung gefunden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnten anschließend die Diastereomere von Disila-galaxolide (**8b**), unter Verwendung ihrer Tricarbonylchrom(0)-Komplexe als Zwischenprodukte, erfolgreich dargestellt werden (siehe Kapitel 3.2 sowie Lit. [14]).

Die Verbindungen **32–35** wurden mittels NMR-Spektroskopie (**32**, **33**: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; **34**: ^1H -NMR; **35**: ^1H -, ^{13}C -NMR) und Elementaranalyse (**32**, **33**: C, H) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Identität von **32** und **33** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt (Abb. 8 und 9). Geeignete Einkristalle von **32** wurden aus Tetrachlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Geeignete Einkristalle von **33** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindungen kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/n$ (**32**) und $C2/c$ (**33**) (weitere kristallographische Daten finden sich in Anhang A und unter CCDC-914549 (**32**) und CCDC-914550 (**33**)).

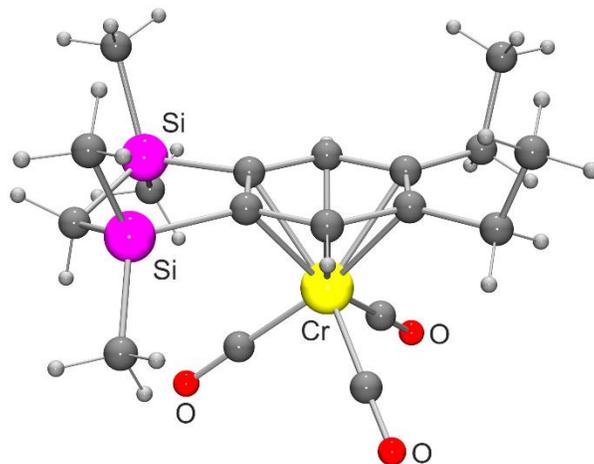
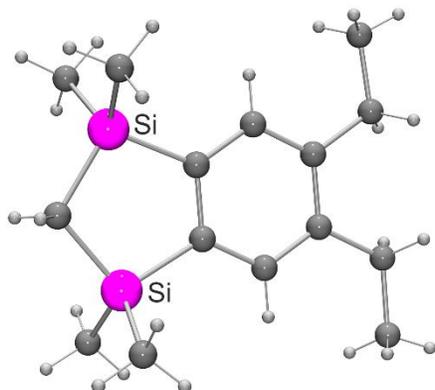
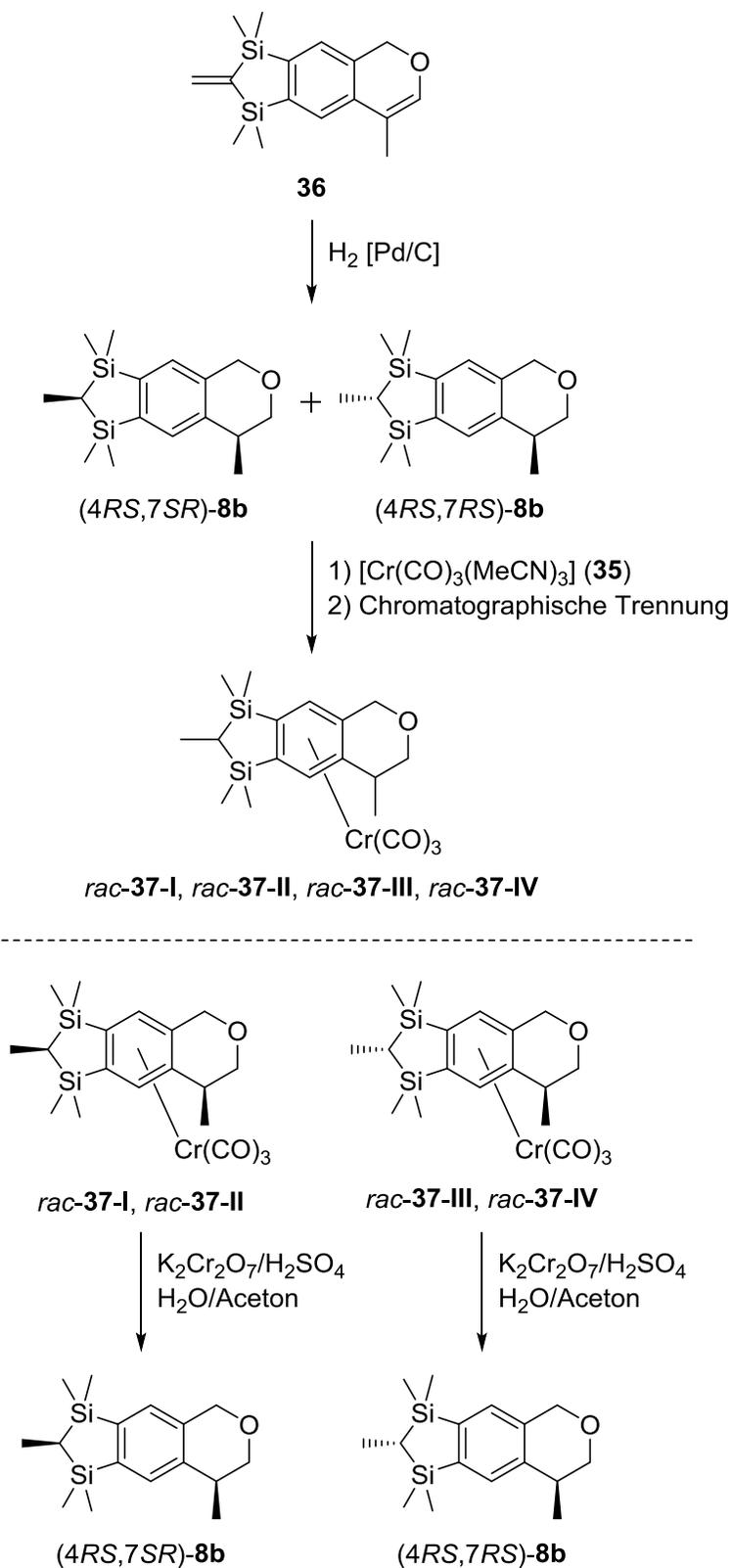


Abb. 8. Molekülstruktur von **32** im Kristall.

Abb. 9. Molekülstruktur von **33** im Kristall.

3.2 Synthese und Charakterisierung der Zielverbindungen

Disila-galaxolide (**8b**) wurde ausgehend von 1,6,7,8-Tetrahydro-4,6,6,8,8-pentamethyl-7-methylen-6,8-disilacyclopenta[*g*]isochromen (**36**) gemäß Schema 2 dargestellt (zur Synthese von **36** siehe Schema 3). Eine palladiumkatalysierte ([Pd/C]) Hydrierung von **36** lieferte die Zielverbindung als Mischung der beiden Racemate (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** in 95%iger Ausbeute. Die 1,6-Relation der stereogenen Zentren in **8b** verursacht nur geringe Unterschiede in den physikochemischen Eigenschaften der Diastereomere, was eine chromatographische Trennung der Diastereomere – selbst über GC-Säulen – nahezu unmöglich macht. Zur Bewältigung dieser Probleme wurde die Mischung aus (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** mit **35** umgesetzt, um in 96%iger Ausbeute eine Mischung der entsprechenden Tricarbonylchrom(0)-Komplexe *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III** und *rac*-**37-IV** (Schema 2, Abb. 10) zu erhalten. Mit der sterisch anspruchsvollen Tricarbonylchrom-Gruppe wird ein weiteres stereogenes Element eingeführt, welches eine Verbindung zwischen den beiden weit entfernten Stereozentren aufbaut und damit die geringen Unterschiede der beiden Diastereomere (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** verstärkt, wodurch diese über ihre Chrom-Komplexe chromatographisch getrennt werden konnten.^[14] Nach oxidativer Dekomplexierung der Chrom-Komplexe durch Reaktion mit dem Jones-Reagenz wurden die Racemate (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** jeweils diastereomerenrein erhalten.



Schema 2. Synthese von (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** (für detaillierte Strukturformeln von *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III** und *rac*-**37-IV** siehe Abb. 10).

Die Umsetzung der Mischung aus (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** mit **35** führte zur Bildung von acht Stereoisomeren, den Racematen *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III** und *rac*-**37-IV**. Zuerst wurde diese Mischung chromatographisch in eine Fraktion bestehend aus *rac*-**37-I** und *rac*-**37-III** und eine zweite Fraktion bestehend aus *rac*-**37-II** und *rac*-**37-IV** getrennt. Nachfolgende chromatographische Trennung der jeweiligen Fraktion lieferte schließlich die diastereomerenreinen Chrom-Komplexe *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III** und *rac*-**37-IV**. Die Komplexe *rac*-**37-I** und *rac*-**37-II** wurden dann separat dekomplexiert, um (4*RS*,7*SR*)-**8b** in 98- bzw. 92%iger Ausbeute zu liefern. Die analoge Dekomplexierung von *rac*-**37-III** und *rac*-**37-IV** lieferte in 95- bzw. 99%iger Ausbeute (4*RS*,7*RS*)-**8b**.

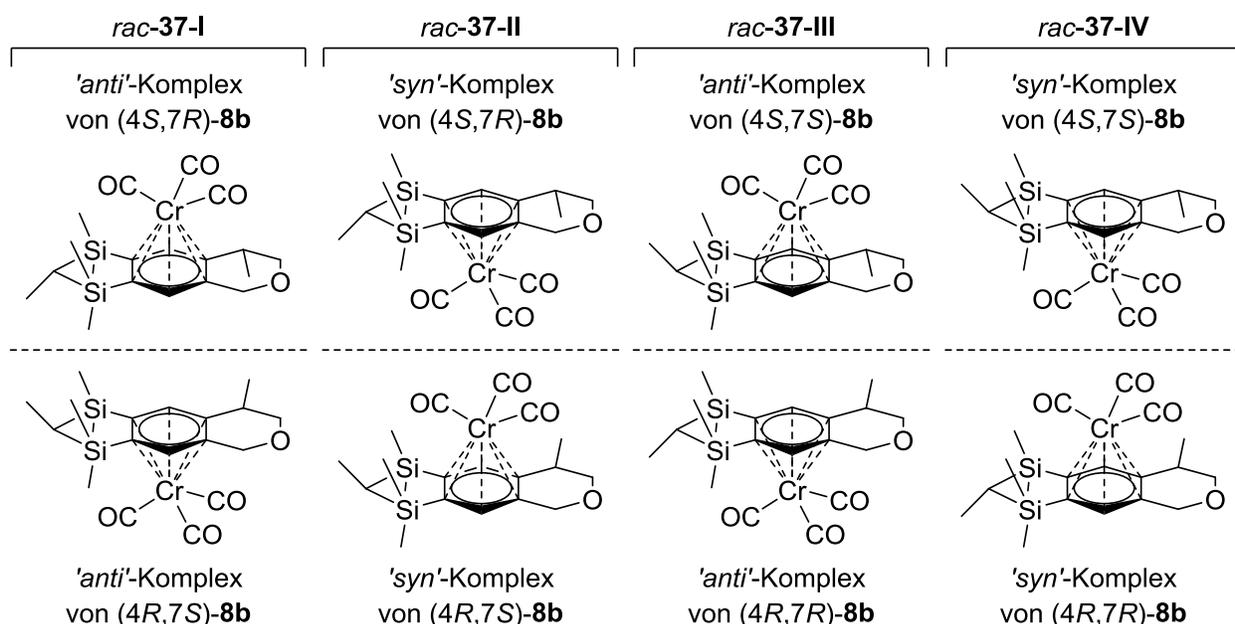
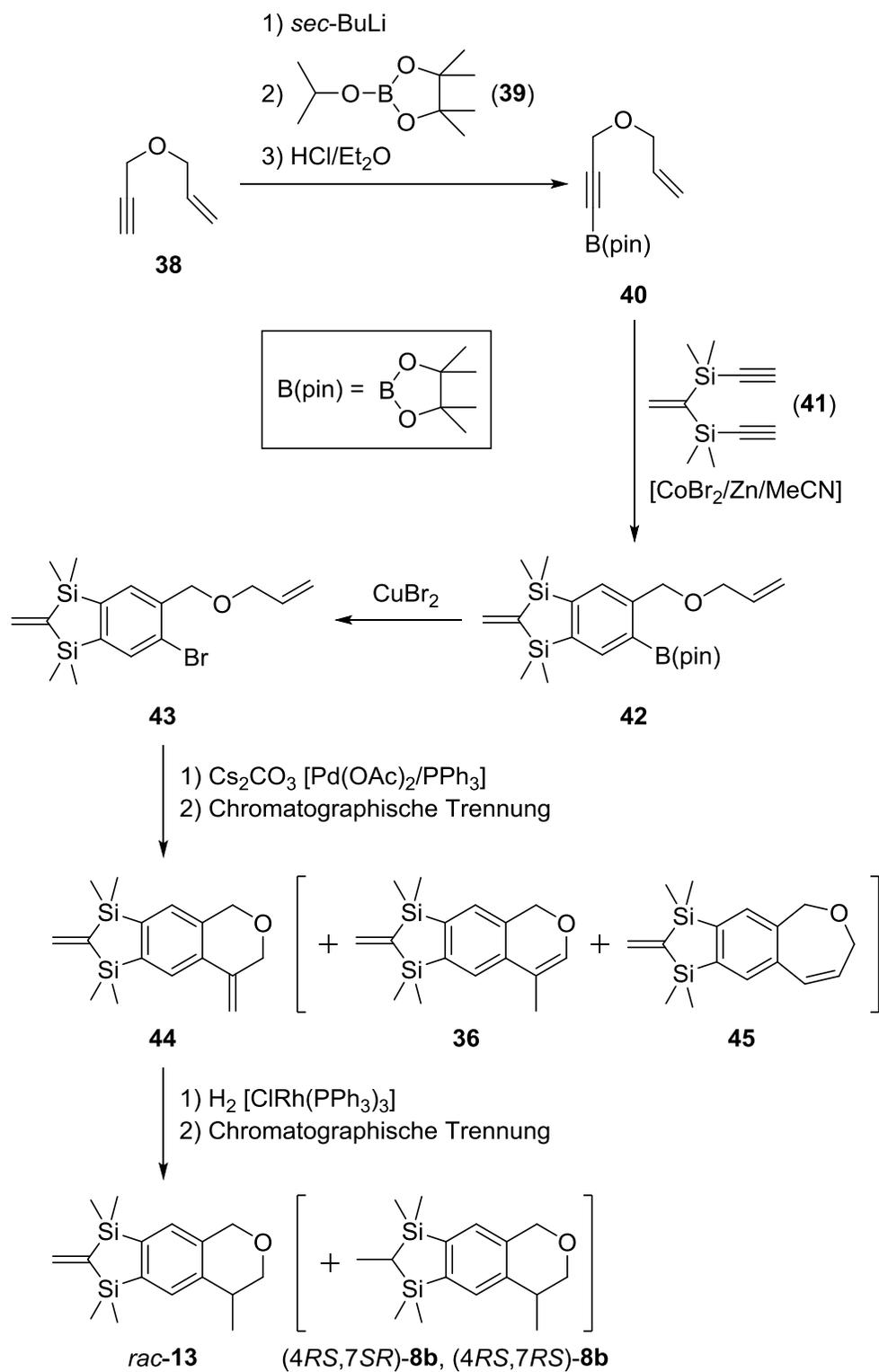


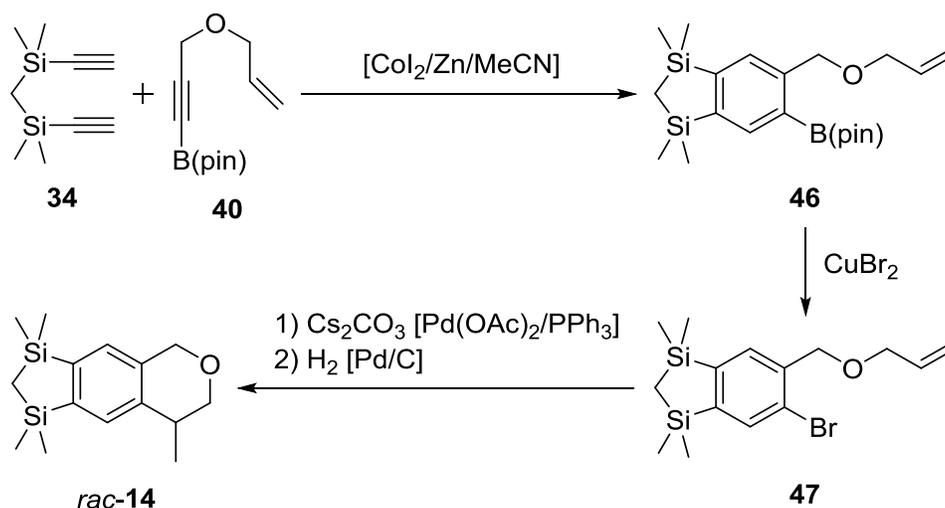
Abb. 10. Strukturformeln von *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III** und *rac*-**37-IV** ('*syn*'/'*anti*': Das Chrom-Atom und die C-4-Methyl-Gruppe befinden sich auf der gleichen/entgegengesetzten Seite der Ringebene).

rac-7,8-Dihydro-4,6,6,8,8-pentamethyl-7-methylen-6,8-disila-6*H*-cyclopenta[*g*]isochroman (*rac*-**13**) wurde gemäß Schema 3 dargestellt. Deprotonierung von 3-Allyloxy-1-propin (**38**)^[39] mit *sec*-Butyllithium, anschließende Reaktion mit 4,4,5,5-Tetramethyl-2-propyloxy-1,3,2-dioxaborolan (**39**)^[40] und weitere Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Diethylether lieferte in 73%iger Ausbeute 2-(3-Allyloxy-1-propin-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**40**).^[41,42]

Schema 3. Synthese von *rac*-13.

Eine cobaltkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von **40** und 1,1-Bis(ethinyldimethylsilyl)-ethen (**41**) unter Verwendung des Katalysatorsystems Cobalt(II)bromid und Zinkstaub in Acetonitril^[38] ergab in 41%iger Ausbeute 5-Allyloxymethyl-1,1,3,3-tetramethyl-6-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-methylen-1,3-disilaindan (**42**). Anschließende Reaktion von **42** mit Kupfer(II)bromid lieferte in 87%iger Ausbeute 5-Allyloxymethyl-6-brom-1,1,3,3-tetramethyl-2-methylen-1,3-disilaindan (**43**), welches nachfolgend durch eine palladiumkatalysierte ([Pd(OAc)₂] intramolekulare Heck-Kreuzkupplung eine Mischung der drei Produkte **36**, 7,8-Dihydro-6,6,8,8-tetramethyl-4,7-dimethylen-6,8-disila-6*H*-cyclopenta[*g*]isochroman (**44**) und 1,3-Dihydro-7,7,9,9-tetramethyl-8-methylen-7,9-disilaindano[5,6-*c*]oxepin (**45**) ergab (Gesamtausbeute 93% (**36**, **44** und **45**)). Die chromatographische Trennung dieser Mischung lieferte **36** (19% Ausbeute, relativ zu **43**), **44** (43% Ausbeute) und **45** (2% Ausbeute) in isomerenreiner Form. Eine regioselektive Hydrierung von **44** mittels Wilkinson-Katalysator ([ClRh(PPh₃)₃]) ergab schließlich das Zielprodukt *rac*-**13** nebst einiger Nebenprodukte (größtenteils (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b**, entstanden durch die Hydrierung beider exocyclischer Doppelbindungen). Um die Bildung dieser Nebenprodukte zu minimieren, wurde die Hydrierung von **44** bei 86%igem Umsatz abgebrochen. Die resultierende Mischung aus dem Edukt **44** und den Produkten (4*RS*,7*SR*)-**8b**/(4*RS*,7*RS*)-**8b** und *rac*-**13** wurde chromatographisch gereinigt, um *rac*-**13** in 18%iger Ausbeute zu erhalten.

rac-7,8-Dihydro-4,6,6,8,8-pentamethyl-6,8-disila-6*H*-cyclopenta[*g*]isochroman (*rac*-**14**) wurde gemäß Schema 4 dargestellt.¹



Schema 4. Synthese von *rac*-**14**.

¹ Die Synthese wurde von Dr. J. B. Bauer (geb. Nätscher) durchgeführt. Siehe Lit. [10s,42].

Eine cobaltkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von **34** und **40** unter Verwendung des Katalysatorsystems Cobalt(II)iodid und Zinkstaub in Acetonitril^[10l–10n,10q,38b] ergab 5-Allyloxy-methyl-1,1,3,3-tetramethyl-6-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3-disilaindan (**46**) in 30%iger Ausbeute. Anschließende Reaktion von **46** mit Kupfer(II)bromid lieferte in 56%iger Ausbeute 5-Allyloxymethyl-6-brom-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan (**47**), welches dann durch eine palladiumkatalysierte ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$) intramolekulare Heck-Kreuzkupplung und anschließende palladiumkatalysierte ($[\text{Pd}/\text{C}]$) Hydrierung in 51%iger Ausbeute *rac*-**14** lieferte.

Die Verbindungen (*4RS,7SR*)-**8b**, (*4RS,7RS*)-**8b**, *rac*-**13**, *rac*-**14**, **36**, *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III**, *rac*-**37-IV** und **38–47** wurden mittels NMR-Spektroskopie ((*4RS,7SR*)-**8b**, (*4RS,7RS*)-**8b**, *rac*-**13**, **36**, *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III**, *rac*-**37-IV**, **43–45**: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; *rac*-**14**, **38**, **39**, **41**: ^1H -NMR; **40**: ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR; **42**: ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse ((*4RS,7SR*)-**8b**, (*4RS,7RS*)-**8b**, *rac*-**13**, **36**, *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III**, *rac*-**37-IV**, **40**, **42–45**: C, H) charakterisiert.^[43] Zusätzlich wurde die Identität von *rac*-**14**, **36**, *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III**, **43** und **45** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt (Abb. 11–17). Durch Kenntnis der Molekülstrukturen von *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II** und *rac*-**37-III** konnte die relative Konfiguration der beiden Stereozentren von (*4RS,7RS*)-**8b** und (*4RS,7SR*)-**8b** bestimmt werden.^[44] Geeignete Einkristalle von *rac*-**14** wurden aus *n*-Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Geeignete Einkristalle von **36** (Methanol), **43** (Methanol), **45** (Methanol) und *rac*-**37-I** (Diethylether) wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten. Geeignete Einkristalle von *rac*-**37-II** und *rac*-**37-III** wurden aus Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindungen kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ (**14** und **36**) und $P2_1/n$ (*rac*-**37-I** und *rac*-**37-III**), der orthorombischen Raumgruppe $Pbca$ (*rac*-**37-II**) und der triklinen Raumgruppe $P1$ (**43** und **45**) (weitere kristallographische Daten finden sich in Anhang A und unter CCDC-923763 (*rac*-**14**), CCDC-923764 (**36**), CCDC-923765 (*rac*-**37-I**), CCDC-923766 (*rac*-**37-II**), CCDC-923767 (*rac*-**37-III**), CCDC-923768 (**43**) und CCDC-923769 (**45**)).

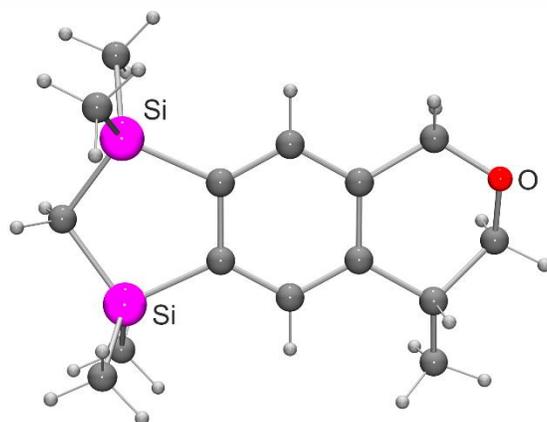


Abb. 11. Molekülstruktur von einem der zwei Enantiomere im Kristall von *rac*-**14**. Die Molekülstrukturen sind fehlgeordnet (zwei verschiedene Konformationen des Pyran-Rings (Besetzung der abgebildeten Struktur 65%)).

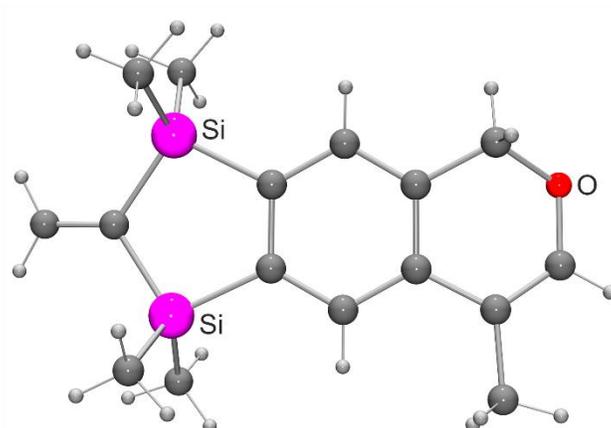


Abb. 12. Molekülstruktur von **36** im Kristall. Die Molekülstruktur ist fehlgeordnet (alle Atome sind fehlgeordnet (Besetzung der abgebildeten Struktur 91%)).

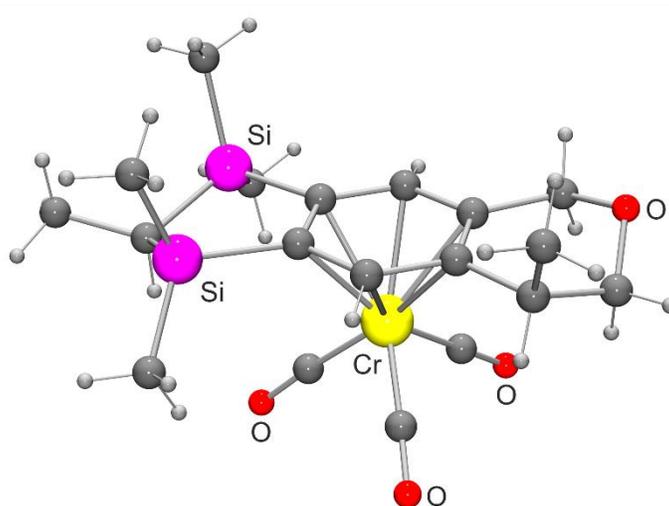


Abb. 13. Molekülstruktur von einem der zwei Enantiomere im Kristall von *rac*-**37-I**. Die Molekülstrukturen sind fehlgeordnet (zwei verschiedene Konformationen des Pyran-Rings (Besetzung der abgebildeten Struktur 85%)).

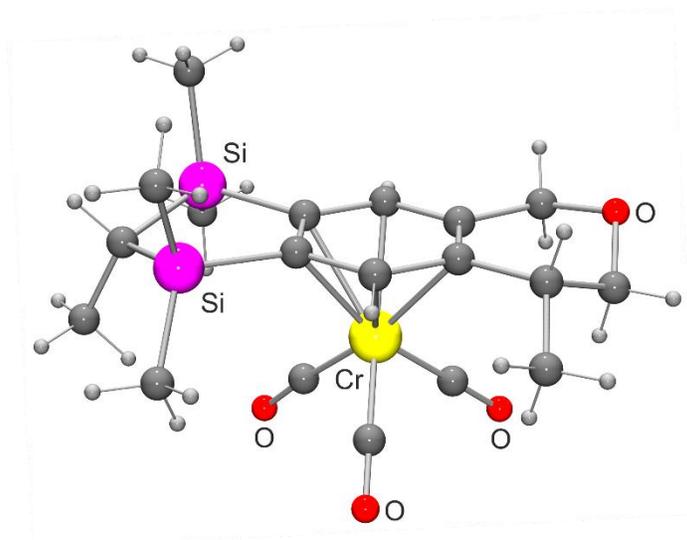


Abb. 14. Molekülstruktur von einem der zwei Enantiomere im Kristall von *rac*-**37-II**. Die Molekülstrukturen sind fehlgeordnet (zwei verschiedene Konformationen des Pyran-Rings (Besetzung der abgebildeten Struktur 88%)).

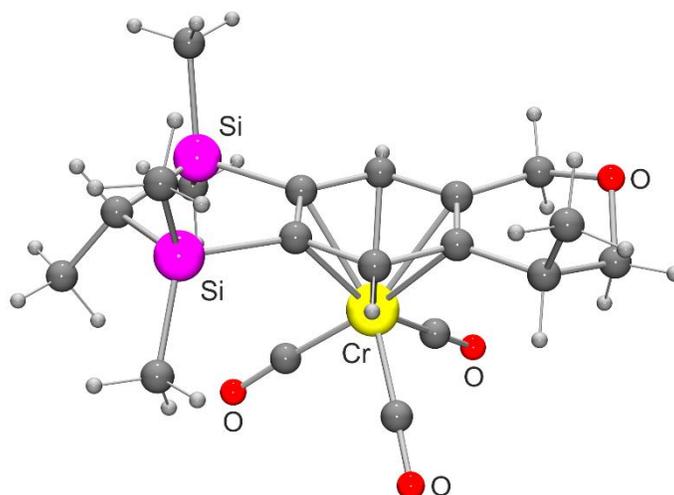


Abb. 15. Molekülstruktur von einem der zwei Enantiomere im Kristall von *rac*-**37-III**. Die Molekülstrukturen sind fehlgeordnet (zwei verschiedene Konformationen des Pyran-Rings (Besetzung der abgebildeten Struktur 88%)).

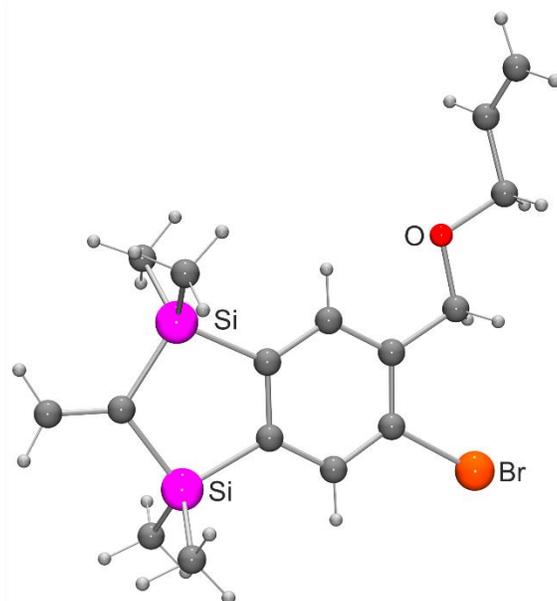


Abb. 16. Molekülstruktur von einem der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **43**. Die Molekülstruktur des zweiten Moleküls ist sehr ähnlich.

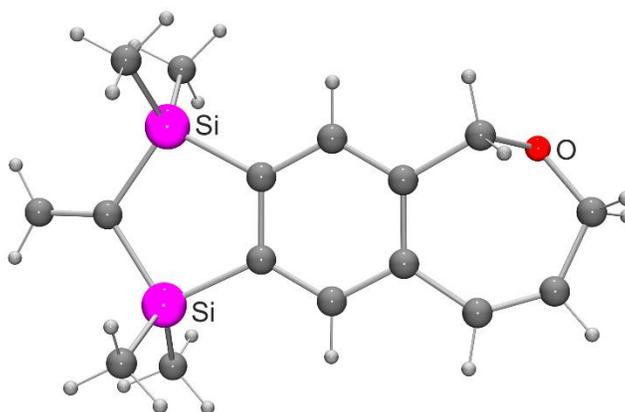


Abb. 17. Molekülstruktur von einem der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **45**. Die Molekülstruktur des zweiten Moleküls ist sehr ähnlich.

3.3 Olfaktorische Charakterisierung¹

Die Silicium-Verbindungen (*4RS,7SR*)-**8b**, (*4RS,7RS*)-**8b**, *rac*-**13**, *rac*-**14**, **36**, **44** und **45** wurden hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 vergleichend mit den Daten der einzelnen Stereoisomere der Stammverbindung **8a** aufgelistet.

¹ Die olfaktorische Charakterisierung wurde von Dr. P. Kraft, Alain E. Alchenberger und Dominique LeLievre, Givaudan Schweiz AG, durchgeführt. Die Bestimmung der Geruchsschwellenwerte erfolgte durch Dr. P. Kraft und Katarina Grman, Givaudan Schweiz AG.

Tabelle 1. Olfaktorische Eigenschaften von **8a**,^[a] **8b**, **13**, **14**, **36**, **44** und **45**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert [ng l ⁻¹ Luft]	
(4 <i>S</i> ,7 <i>R</i>)- 8a	Typischer Moschus-Geruch, sehr angenehm, das intensivste Isomer	0.63	
(4 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)- 8a	Schwach, leicht moschusartig, aber nicht charakteristisch	130	
(4 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)- 8a	Moschusartig, jedoch mit trockenen Aspekten, auf dem Riechstreifen nur etwas weniger stark als (4 <i>S</i> ,7 <i>R</i>)- 8a	1.00	
(4 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)- 8a	Sehr schwach bis geruchlos, leicht fruchtig	440	
(4 <i>RS</i> ,7 <i>SR</i>)- 8b	Linearer Moschus-Geruch in Richtung Galaxolide (8a)	12.3 ^[b]	(4 <i>S</i> ,7 <i>R</i>): 6.2 ^[c]
(4 <i>RS</i> ,7 <i>RS</i>)- 8b	Linearer Moschus-Geruch in Richtung Galaxolide (8a)	12.3 ^[b]	(4 <i>S</i> ,7 <i>S</i>): 6.2 ^[c]
<i>rac</i> - 13	Linearer moschusartiger und pudriger Geruch in Richtung Tonalide/Fixolide (7) mit leicht grünen Facetten	7.07 ^[b]	(4 <i>S</i>): 3.5 ^[c]
<i>rac</i> - 14	Moschusartiger, trocken-pudriger Geruch in Richtung Galaxolide (8a) mit metallischen und ambraartigen Facetten	14.4 ^[b]	(4 <i>S</i>): 7.2 ^[c]
36	Schwach moschusartiger Geruch	199	
44	Etwas schwacher Moschus-Geruch (aber stärker als 36) in Richtung Traseolide (50) und Tonalide/Fixolide (7) mit seifigen Aspekten und leicht strohähnlichem, leicht jasminigem Hintergrund	114	
45	Geruchlos	>1000	

[a] Daten aus Lit. [14]. [b] Schwellenwert der racemischen Mischung. [c] In allen Fällen roch jeweils nur ein Enantiomer bei der olfaktometrischen Untersuchung am GC. Somit wird für den geruchlosen Antipoden ein Schwellenwert von >100 ng l⁻¹ Luft angenommen, und der Schwellenwert des (4*S*)-Enantiomers ist demzufolge ungefähr halb so groß wie der des Racemats. Die einzelnen Enantiomere der Silicium-Verbindungen wurden entsprechend ihrer GC-Elutions-Reihenfolge im Vergleich mit den entsprechenden Kohlenstoff-Analoga **8a** bestimmt.

Sowohl hinsichtlich des Geruchscharakters als auch des Schwellenwerts bleibt das Stereoisomer (4*S*,7*R*)-**8a** eindeutig der beste Moschus-Riechstoff der untersuchten Serie, dicht gefolgt in Geruch und Intensität von seinem Diastereomer (4*S*,7*S*)-**8a**.^[14] GC-Olfaktometrie an chiraler stationärer Phase (siehe Lit. [10s]) zeigte ein ähnliches Bild für die Disila-galaxolide-Analoga (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b**. Beide weisen einen identischen Schwellenwert von

12.3 ng l⁻¹ Luft auf und besitzen die typischen Moschus-Geruchscharakteristika von Galaxolide (**8a**). In beiden Fällen riecht jeweils nur das zuerst eluierte Enantiomer am GC–Olfaktometer, weshalb für die jeweils zweite Verbindung ein Schwellenwert von >100 ng l⁻¹ Luft angenommen wird. Durch separate olfaktorische Evaluation der später eluierten Verbindungen wurde sichergestellt, dass diese Ergebnisse nicht durch Ermüdung des Geruchssinns zustande kamen. Daraus folgt, dass die Schwellenwerte der zuerst eluierten Enantiomere von (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** in beiden Fällen die Hälfte der racemisch gemessenen Werte, also 6.2 ng l⁻¹ Luft, betragen. Durch Vergleich mit der Elutions-Reihenfolge der Galaxolide-Enantiomere (**8a**) wird angenommen, dass die zuerst eluierten Sila-Analoga **8b** (4*S*)-Konfiguration aufweisen. Demzufolge besitzt sowohl (4*S*,7*R*)-**8b** als auch (4*S*,7*S*)-**8b** einen Schwellenwert von 6.2 ng l⁻¹ Luft, wohingegen (4*R*,7*R*)-**8b** und (4*R*,7*S*)-**8b** mit Schwellenwerten von >100 ng l⁻¹ Luft schwach bis geruchlos sind. Die Disila-Substitution der (4*S*)-konfigurierten Galaxolide-Diastereomere (4*S*,7*R*)-**8a** und (4*S*,7*S*)-**8a** erhöht den Schwellenwert demnach um den Faktor zehn, was bedeutet, dass die Rezeptoraffinität der entsprechenden Disila-Analoga (4*S*,7*R*)-**8b** und (4*S*,7*S*)-**8b** um eine Größenordnung schwächer ist als die der verwandten Kohlenstoff-Verbindungen. Das zeigt, dass die optimalen molekularen Dimensionen der hydrophoben Rezeptorbindungstasche durch die Disila-Substitution schon etwas überschritten sind.

Wie bereits bei Disila-phantolide (*rac*-**6b**) und seinen Methylen-Derivaten **9** und **10** beobachtet (Abb. 3), hat der Einbau der Methylen-Gruppe in Position C-7 von Disila-galaxolide (**8b** → **13**) einen positiven Einfluss auf den Schwellenwert, wodurch sich dieser um die Hälfte verringert. Ein Schwellenwert von 7.07 ng l⁻¹ Luft wurde für *rac*-**13** gemessen, und durch GC–Olfaktometrie an chiraler stationärer Phase stellte sich auch hier das später eluierte Enantiomer als geruchlos heraus. Unter Annahme einer analogen Elutions-Reihenfolge wie bei **8a** und **8b** ergibt sich somit ein Schwellenwert von 3.5 ng l⁻¹ Luft für (*S*)-**13**. Die Halbierung des Schwellenwerts ((4*S*,7*R*)-**8b**/(4*S*,7*S*)-**8b** → (*S*)-**13**) ist erheblich, aber bei weitem nicht so ausgeprägt wie in der Disila-phantolide-Serie (*rac*-**6b** → **9/10**), wo eine Reduktion des Schwellenwerts um den Faktor 20 beobachtet wurde. Der Geruch von *rac*-**13**, von dem angenommen wird, dass er gänzlich auf das (*S*)-konfigurierte Enantiomer zurückzuführen ist, ist zudem geringfügig vom typischen Galaxolide-Geruch in Richtung Tonalide/Fixolide (**7**) verschoben und zusätzlich durch leicht grüne Facetten modifiziert. Dennoch ist das 7-Methylen-Derivat *rac*-**13** der intensivste Riechstoff aller siliciumhaltigen Galaxolide-Derivate, was beweist, dass die exocyclische Doppelbindung einen deutlichen und positiven Effekt auf die Rezeptorbindung ausübt.

Das 7-*nor*-Derivat *rac*-**14** besitzt einen doppelt so hohen Schwellenwert wie *rac*-**13** und liegt damit eher im Bereich der Schwellenwerte von (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b**. Vermutlich riecht auch hier nur das (*S*)-konfigurierte Enantiomer (GC–Olfaktometrie an chiraler stationärer Phase), während der Antipode geruchlos ist, wodurch sich für (*S*)-**14** ein Schwellenwert von 7.2 ng l⁻¹ Luft ergibt. Dessen Geruch ist näher verwandt mit Galaxolide (**8a**), aber zusätzliche metallische und ambraartige Aspekte sind deutlich wahrnehmbar. Der deutliche Moschus-Geruch und der relativ niedrige Schwellenwert des 7-*nor*-Derivats war dennoch unerwartet, da die 2-*nor*-Derivate der Disila-phantolide-Serie (**48** und **49**) jeglichen Moschus-Charakter vermissen lassen und Schwellenwerte von >200 ng l⁻¹ Luft aufweisen (Abb. 18).^[10m]

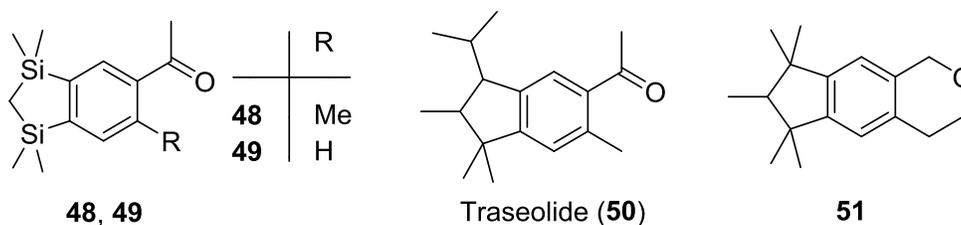


Abb. 18. Strukturformeln von **48–51**.

Eine sp²-Hybridisierung des Kohlenstoff-Atoms C-4 ist für den Geruchscharakter und die Geruchsintensität ungünstig, da Verbindung **36**, das ungesättigte Analogon von *rac*-**13** mit endocyclischer Doppelbindung, nur einen schwachen moschusartigen Geruch und einen Schwellenwert von 199 ng l⁻¹ Luft aufweist. Und auch das Isomer **44** mit der exocyclischen Doppelbindung ist mit einem Schwellenwert von 114 ng l⁻¹ Luft nur geringfügig stärker als **36**. Sein Geruch ist in Richtung Traseolide (**50**, Abb. 18) und Tonalide/Fixolide (**7**) verschoben, und seifige Aspekte sowie ein leicht strohähnlicher und jasminiger Hintergrund gesellen sich zum Geruchsprofil. Das Oxepin-Derivat **45** ist mit einem Schwellenwert von >1000 ng l⁻¹ Luft völlig geruchlos, was auf eine hohe sterische Sensibilität auf dieser Seite des Ring-Systems sowie die Notwendigkeit eines Substituenten am Kohlenstoff-Atom C-4 hindeutet. Dies steht im Einklang mit dem nur sehr schwach moschusartigen Geruch des 4-*nor*-Derivats **51** (Abb. 18).^[45]

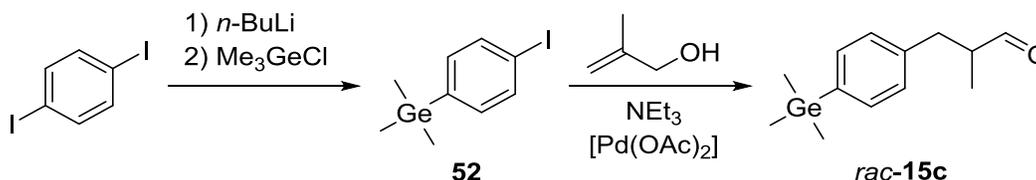
Während die Bedeutung der (4*S*)-Methyl-Gruppe^[14,15] und des aromatischen Rings^[46] für den Geruch polycyclischer Moschus-Riechstoffe im Allgemeinen bereits bekannt war, ermöglichte die Analyse der Disila-galaxolide-Isomere (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** und ihrer Derivate *rac*-**13** und *rac*-**14** eine viel detailliertere Charakterisierung der hydrophoben Bindungstasche der entsprechenden Moschus-Rezeptoren, was bei der gezielten Synthese neuartiger potenter Moschus-Riechstoffe von großem Nutzen sein kann.

4 Si/Ge/Sn-Bioisostere von Lilial und Bourgeonal

4.1 Synthese

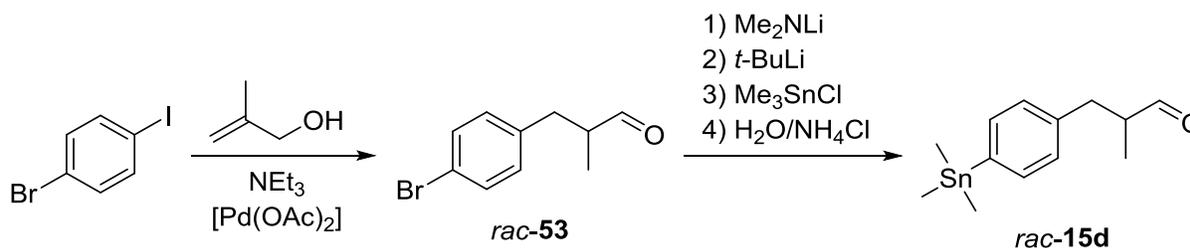
Lilial (*rac*-**15a**) und Bourgeonal (**16a**) wurden von der Givaudan Schweiz AG erhalten und für die olfaktorische Analyse gereinigt. Sila-lilial (*rac*-**15b**) und Sila-bourgeonal (**16b**) wurden gemäß Lit. [10j] dargestellt.

Germa-lilial (*rac*-**15c**) wurde gemäß Schema 5 synthetisiert. Die Lithiierung von 1,4-Diodbenzol mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylgerman lieferte in 93%iger Ausbeute (4-Iodphenyl)trimethylgerman (**52**), welches anschließend in einer palladiumkatalysierten ([Pd(OAc)₂]) Heck-Kreuzkupplung mit 2-Methylprop-2-en-1-ol in 68%iger Ausbeute zu *rac*-**15c** umgesetzt wurde.



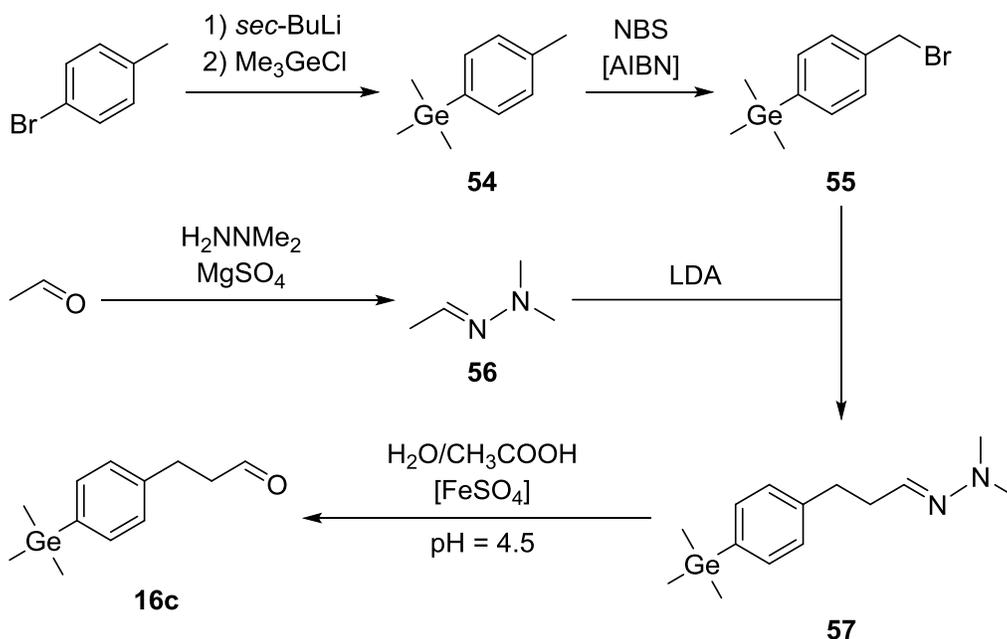
Schema 5. Synthese von Germa-lilial (*rac*-**15c**).

Da konkurrierende Heck- und Stille-Kreuzkupplungen befürchtet wurden, wurde die Synthese von Stanna-lilial (*rac*-**15d**) gemäß Schema 6 und nicht analog zur Synthese von Germa-lilial (*rac*-**15c**) durchgeführt. Eine palladiumkatalysierte ([Pd(OAc)₂]) Heck-Kreuzkupplung von 1-Brom-4-iodbenzol mit 2-Methylprop-2-en-1-ol ergab in 87%iger Ausbeute *rac*-3-(4-Bromphenyl)-2-methylpropanal (*rac*-**53**).^[47] Eine temporäre Schützung der Aldehyd-Funktion von *rac*-**53** durch Umsetzung mit Lithiumdimethylamid,^[48] anschließende Lithiierung mit *tert*-Butyllithium, Reaktion mit Chlortrimethylstannan und darauf folgende Hydrolyse lieferte dann in 51%iger Ausbeute *rac*-**15d**.



Schema 6. Synthese von Stanna-lilial (*rac*-**15d**).

Germa-bourgeonal (**16c**) wurde gemäß Schema 7 dargestellt.¹ Die Lithiierung von 1-Brom-4-methylbenzol mit *sec*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylgerman lieferte in 93%iger Ausbeute Trimethyl(4-methylphenyl)german (**54**).^[49,50] Eine radikalische Bromierung von **54** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Gegenwart katalytischer Mengen 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) ergab in 76%iger Ausbeute [4-(Brommethyl)phenyl]trimethylgerman (**55**).^[49] Die Reaktion von **55** mit lithiiertem Ethanal-(dimethylhydrazon) (dargestellt durch Lithiierung von Ethanal-(dimethylhydrazon) (**56**) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA)) lieferte in 95%iger Ausbeute 3-[4-(Trimethylgermyl)phenyl]propanal-(dimethylhydrazon) (**57**), welches durch Umsetzung mit Wasser und Essigsäure in Gegenwart von Eisen(II)sulfat schließlich in 60%iger Ausbeute **16c** ergab.^[51] Das Reagenz Ethanal-(dimethylhydrazon) (**56**) wurde durch Umsetzung von Ethanal mit 1,1-Dimethylhydrazin in Gegenwart von wasserfreiem Magnesiumsulfat in 87%iger Ausbeute synthetisiert.^[52]

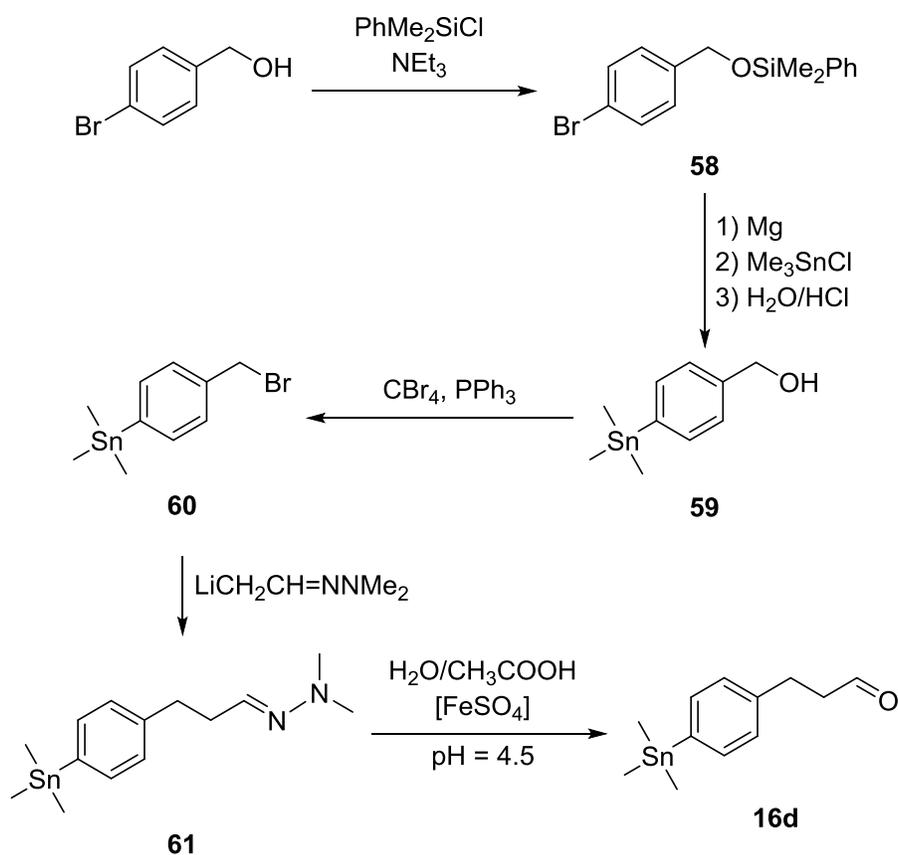


Schema 7. Synthese von Germa-bourgeonal (**16c**).

Stanna-bourgeonal (**16d**) wurde gemäß Schema 8 dargestellt. Die Umsetzung von (4-Bromphenyl)methanol mit Chlordimethylphenylsilan in Gegenwart von Triethylamin lieferte in 91%iger Ausbeute (4-Brombenzyloxy)dimethylphenylsilan (**58**).^[53] Die Reaktion von **58** mit

¹ Die Synthese orientiert sich an Lit. [49].

Magnesium ergab das korrespondierende Grignard-Reagenz, welches durch Umsetzung mit Chlortrimethylstannan und darauf folgende Hydrolyse in 74%iger Ausbeute [(4-Trimethylstannyl)phenyl]methanol (**59**) lieferte.^[54] Appel-Reaktion von **59** mit Tetrabrommethan und Triphenylphosphin ergab in 69%iger Ausbeute [4-(Brommethyl)phenyl]trimethylstannan (**60**),^[55] welches durch Umsetzung mit lithiiertem Ethanal-(dimethylhydrazon) in 94%iger Ausbeute 3-[4-(Trimethylstannyl)phenyl]propanal-(dimethylhydrazon) (**61**) lieferte. Nachfolgende Reaktion von **61** mit Wasser und Essigsäure in Gegenwart von Eisen(II)sulfat lieferte schließlich in 60%iger Ausbeute **16d**.^[51]



Schema 8. Synthese von Stanna-bourgeonal (**16d**).

Die Verbindungen *rac*-**15b**–*rac*-**15d**, **16b**–**16d**, **52**, *rac*-**53** und **54**–**61** wurden mittels NMR-Spektroskopie (*rac*-**15b**, **16b**: ^1H -NMR; *rac*-**15c**, **16c**, **52**, *rac*-**53**, **54**, **55**: ^1H -, ^{13}C -NMR; *rac*-**15d**, **16d**, **59**, **60**: ^1H -, ^{13}C -, ^{119}Sn -NMR; **56**, **57**: ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -NMR; **58**: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; **61**: ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{119}Sn -NMR) und Elementaranalyse (*rac*-**15c**, *rac*-**15d**, **16c**, **16d**, **52**, *rac*-**53**, **54**, **55**, **58**–**60**: C, H; **56**, **57**, **61**: C, H, N) charakterisiert.^[43]

4.2 Olfaktorische Charakterisierung¹

Die Verbindungen *rac-15a–rac-15d* und **16a–16d** wurden hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht (Tabelle 2). Durch Sila-Substitution wird der typisch intensive, stark diffusive Geruch von Lilial (*rac-15a*), der den mild blumigen Geruch von Maiglöckchen und Lindenblüten ins Gedächtnis ruft, zunehmend rosiger und fettiger im Charakter, weshalb Sila-lilial (*rac-15b*) weniger frisch und spritzig sowie wässriger als *rac-15a* riecht. Im Geruchsprofil von Sila-lilial (*rac-15b*) ist sogar eine würzige Facette vorhanden, und mit einem Schwellenwert von 3.30 ng l⁻¹ Luft ist es auch wesentlich schwächer als die verwandte Kohlenstoff-Verbindung *rac-15a* (SW 0.10 ng l⁻¹ Luft). Beide Verbindungen, *rac-15a* und *rac-15b*, sind dennoch olfaktorisch eng verwandt und weisen den typischen Maiglöckchen-Charakter auf. Auch Germa-lilial (*rac-15c*) besitzt diesen typischen Maiglöckchen-Charakter, obgleich es geruchlich eher an Silvial (3-(4-Isobutylphenyl)-2-methylpropanal, **62**, Abb. 19) als an Lilial (*rac-15a*) erinnert, aber natürlich trotzdem zur gleichen Geruchsfamilie gehört. Zugleich ist der Geruch – ungeachtet seines nach wie vor aldehydigen Charakters – beim Übergang von Sila-lilial (*rac-15b*) zu Germa-lilial (*rac-15c*) erneut blumiger ausgeprägt. Daher besitzt Germa-lilial (*rac-15c*) ein größeres Volumen sowie eine ausgeprägtere Blumigkeit, und einige tonartige Nuancen verstärken die Dichte des Geruchs, wodurch Germa-lilial (*rac-15c*) aus ästhetischer Sicht sehr angenehm riecht. Allerdings ist es mit einem Schwellenwert von 11.8 ng l⁻¹ Luft schwächer als Sila-lilial (*rac-15b*). Mit einem Schwellenwert von 10.6 ng l⁻¹ Luft ist Stanna-lilial (*rac-15d*) von vergleichbarer Intensität, aber trotz einiger Lilial-Aspekte kann es aufgrund seines vorwiegend ölig-fettigen Geruchs mit würzigen Facetten in Richtung Kreuzkümmel eindeutig nicht mehr den Maiglöckchen-Riechstoffen zugeordnet werden.

Bourgeonal (**16a**), für das ein Schwellenwert von 0.16 ng l⁻¹ Luft bestimmt wurde, weist einen ähnlichen Geruchscharakter und Schwellenwert wie Lilial (*rac-15a*) auf. Seine Maiglöckchen-Note ist auch wässrig-aldehydig, aber die aldehydigen Facetten sind vom Charakter her grüner, und ein Hauch von Melone und Hyazinthe ist wahrnehmbar. Die Maiglöckchen-Note von Sila-bourgeonal (**16b**) liegt zwischen der von Lilial (*rac-15a*) und Bourgeonal (**16a**), ist blumig, grün-aldehydig, frisch-wässrig und erscheint sanft.

¹ Die olfaktorische Charakterisierung wurde von Dr. P. Kraft, Alain E. Alchenberger und Dominique LeLievre, Givaudan Schweiz AG, durchgeführt. Die Bestimmung der Geruchsschwellenwerte erfolgte durch Dr. P. Kraft und Katarina Grman, Givaudan Schweiz AG.

Tabelle 2. Olfaktorische Eigenschaften von *rac*-**15a**–*rac*-**15d** und **16a**–**16d**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert [ng l ⁻¹ Luft]	Schwellenwert [pmol l ⁻¹ Luft] ^[a]
<i>rac</i> - 15a ^[b]	Typische intensive und diffusive Aldehyd-Note nach Maiglöckchen und Lindenblüten, mild blumig und natürlich	0.10	0.49
<i>rac</i> - 15b ^[b]	Ähnlich wie Lilial (<i>rac</i> - 15a), typisch aldehydiger Maiglöckchen-Duft, etwas rosiger und fettiger als Lilial, mit zusätzlichem leichtem Gewürzeinschlag, auch weniger frisch, spritzig und wässrig als Lilial	3.30	15.0
<i>rac</i> - 15c	Blumiger, aldehydiger, fettiger Geruch mit Silvial-Anklang und tonartigen Nuancen	11.8	44.5
<i>rac</i> - 15d	Blumig ölig-fettiger Geruch mit würzigen Facetten in Richtung Kreuzkümmel und einigen Lilial-Aspekten	10.6	34.1
16a ^[b]	Intensiver und diffusiver wässrig-blumiger Maiglöckchen-Duft mit grün-aldehydigem Charakter und einem Anklang an Melonen und Hyazinthen	0.16	0.84
16b ^[b]	Blumig, grün-aldehydige, frisch-wässrige Maiglöckchen-Note, die weicher und weniger grün-aldehydig als die von Bourgeonal (16a) wirkt und in ihrer Blumigkeit zwischen der von Lilial (<i>rac</i> - 15a) und Bourgeonal liegt	0.55	2.67
16c	Natürlich blumig-grüner Maiglöckchen-Geruch in Richtung Lilial (<i>rac</i> - 15a) mit Flieder-Facetten und Heliotropin-Anklang	1.05	4.19
16d	Fettiger, blumiger, leicht grüner Geruch mit Anisaspekt und leicht balsamischen Facetten	1.99	6.70

[a] Da sich die molaren Massen der Isostere zum Teil sehr stark unterscheiden, sind ihre Schwellenwerte zusätzlich in pmol l⁻¹ Luft angegeben. [b] Daten aus Lit. [10j].

Daher ist der grüne Geruchscharakter bei Sila-bourgeonal (**16b**) stärker ausgeprägt als bei Lilial (*rac*-**15a**), aber schwächer als bei Bourgeonal (**16a**). Seine Blumigkeit hingegen ist stärker ausgeprägt als die von Bourgeonal (**16a**), aber weniger deutlich als die von Lilial (*rac*-**15a**). Mit einem Schwellenwert von 0.55 ng l⁻¹ Luft hat Sila-bourgeonal (**16b**) einen erheblich niedrigeren Schwellenwert als Sila-lilial (*rac*-**15b**, SW 3.30 ng l⁻¹ Luft), und auch Germa-bourgeonal (**16c**, SW 1.05 ng l⁻¹ Luft) und Stanna-bourgeonal (**16d**, SW 1.99 ng l⁻¹ Luft) weisen wesentlich niedrigere Schwellenwerte als ihre Lilial-Analoga *rac*-**15c** (SW 11.8 ng l⁻¹ Luft) und *rac*-**15d** (SW 10.6 ng l⁻¹ Luft) auf.

Wie bei den Lilial-Analoga *rac*-**15c** und *rac*-**15d** besitzt nur noch Germa-bourgeonal (**16c**) dieses typisch blumig-grüne Maiglöckchen-Profil, in diesem Fall näher an Lilial (*rac*-**15a**) als an Bourgeonal (**16a**), mit zusätzlichen Flieder-Facetten und einigen süß-blumigen Assoziationen von Heliotropin (Benzo[*d*][1,3]dioxol-5-carbaldehyd, **63**, Abb. 19). Stanna-bourgeonal (**16d**) wie auch Stanna-lilial (*rac*-**15d**) haben nur einen fettigen, blumigen Geruch ohne ausgeprägten Maiglöckchen-Charakter, dafür sind aber grüne, anisähnliche, leicht balsamische Facetten wahrnehmbar.

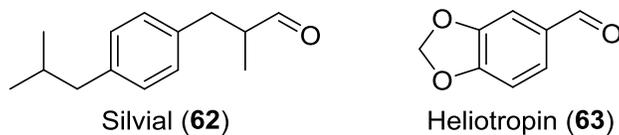


Abb. 19. Strukturformeln von **62** und **63**.

Bis auf Stanna-lilial (*rac*-**15d**) und Stanna-bourgeonal (**16d**) weisen im Grunde alle anderen Derivate von Lilial (*rac*-**15a**) und Bourgeonal (**16a**) eine typische Maiglöckchen-Note von mehr oder minder ausgeprägt grünem Charakter auf, wobei Bourgeonal (**16a**) den deutlichsten grün-aldehydigen und Germa-lilial (*rac*-**15c**) den ausgeprägtesten blumigen Charakter hat. Die Fettigkeit nimmt, unabhängig vom blumigen Charakter und der Maiglöckchen-Note, in beiden Serien in der Reihenfolge C → Si → Ge → Sn zu. Hinsichtlich der Schwellenwerte weisen Lilial (*rac*-**15a**) und Bourgeonal (**16a**) die niedrigsten Werte auf.

4.3 Funktionelle Charakterisierung von hOR17-4¹

Eine HEK293-Zelllinie mit stabiler Tetracyclin-regulierter Expression des hOR17-4-Rezeptors wurde generiert und die Aktivierbarkeit dieses rekombinanten hOR17-4-Rezeptors durch *rac-15a–rac-15d* und **16a–16d** mittels ratiofluorimetrischer Ca²⁺-Imaging-Messungen von induzierten T-REx-293-hOR17-4-Zellen detailliert untersucht.^[56] Anhand der Ca²⁺-Imaging-Methode kann der Anstieg der intrazellulären Ca²⁺-Konzentration unter Verwendung eines fluoreszierenden calciumsensitiven Farbstoffs visualisiert werden. Die Stimulation der Zellen durch aktivierende Riechstoffe führt als Folge der Aktivierung des hOR17-4-Rezeptors und der Rezeptor-induzierten Signaltransduktionskaskade zu einem robusten transienten Anstieg der zytosolischen Ca²⁺-Konzentration (Abb. 20). Als indirektes Maß der Aktivierbarkeit des Rezeptors durch einen Riechstoff wurde die Antwortwahrscheinlichkeit in Bezug auf ATP (Positiv-Kontrolle) quantifiziert, wodurch Dosis–Wirkungs-Beziehungen für *rac-15a–rac-15d* und **16a–16d** ermittelt werden konnten. Ca²⁺-Imaging-Messungen am heterolog exprimierten hOR17-4-Rezeptor zeigten, dass Lilial (*rac-15a*), Bourgeonal (**16a**) und Sila-bourgeonal (**16b**) den Rezeptor aktivieren. Bourgeonal (**16a**) zeigt das höchste Aktivierungspotential am rekombinanten hOR17-4-Rezeptor ($E_{\max} = 25\%$ der Aktivierung durch ATP), während Lilial (*rac-15a*) und Sila-bourgeonal (**16b**) niedrigere Aktivierungspotentiale aufweisen ($E_{\max} = 12\%$ (*rac-15a*) und 10% (**16b**) der Aktivierung durch ATP). Die berechneten EC₅₀-Werte befinden sich für alle drei Riechstoffe im ähnlichen Bereich (EC₅₀ = 125 μM (*rac-15a*), EC₅₀ = 130 μM (**16a**), EC₅₀ = 200 μM (**16b**)), was darauf hindeutet, dass die Agonisten mit vergleichbarer Affinität an den Rezeptor binden, sich aber in ihrer Fähigkeit, die aktivierende Rezeptorkonformation zu stabilisieren und infolgedessen die Ca²⁺-Signalwege zu aktivieren, unterscheiden. In diesem Kontext sollte beachtet werden, dass die für die Racemate (*rac-15a–rac-15d*) bestimmten hOR17-4-Aktivierungspotentiale für die einzelnen Enantiomere ((*R*)-**15a–(R)**-**15d** und (*S*)-**15a–(S)**-**15d**) jeweils abweichen können (siehe Kapitel 4.4). Sila-lilial (*rac-15b*), Germa-lilial (*rac-15c*) und Stanna-lilial (*rac-15d*) sowie Germa-bourgeonal (**16c**) und Stanna-bourgeonal (**16d**) aktivieren den heterolog exprimierten hOR17-4-Rezeptor im mikromolaren Konzentrationsbereich dagegen nicht (Abb. 20).

¹ Die funktionelle Charakterisierung von hOR17-4 wurde von Dr. L. Gelis, Lehrstuhl für Zellphysiologie, Ruhr-Universität Bochum, durchgeführt.

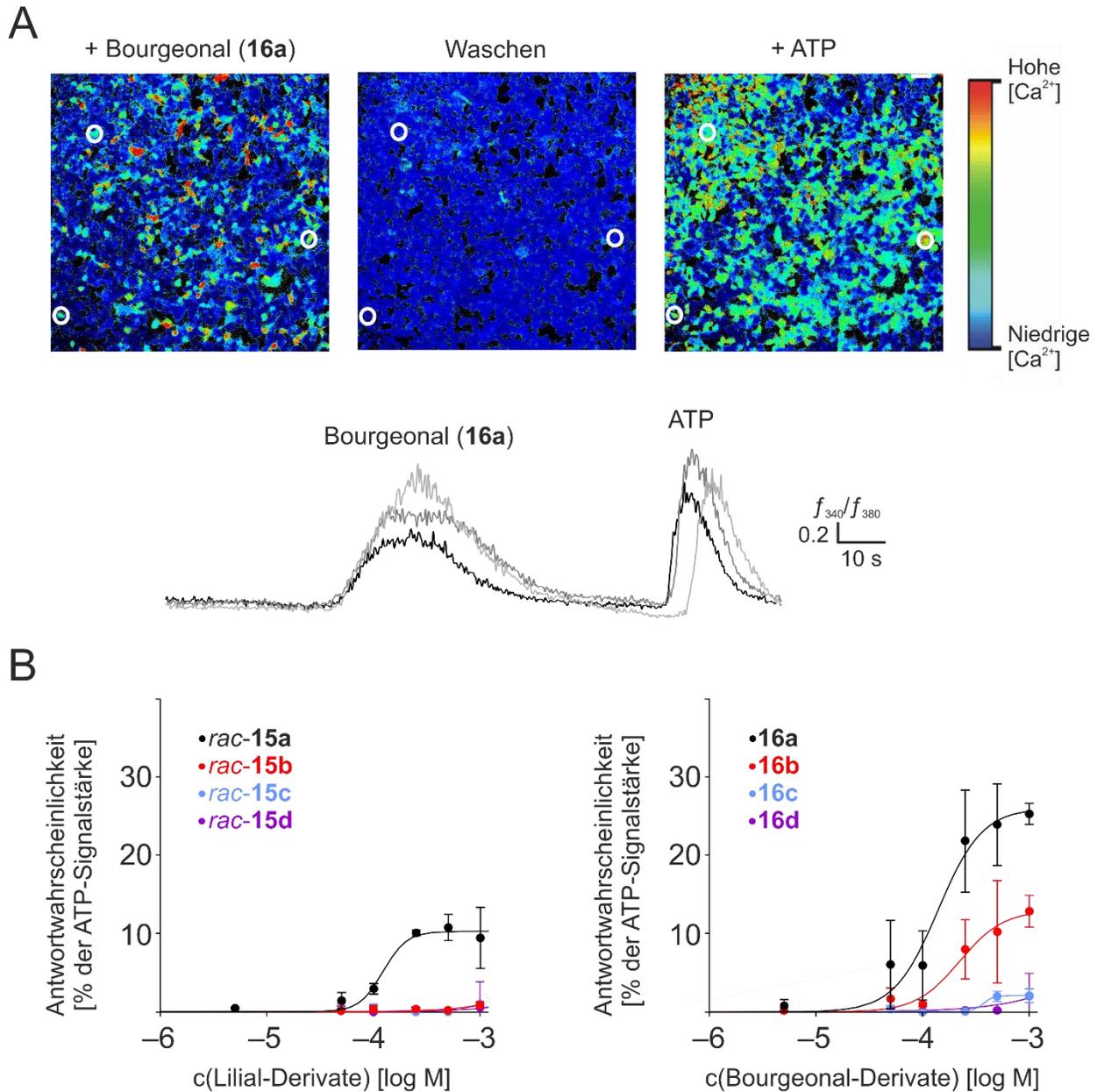


Abb. 20. Aktivierung des heterolog exprimierten hOR17-4-Rezeptors durch *rac-15a-rac-15d* und *16a-16d*. (A) Repräsentative Ca^{2+} -Imaging-Messung von HEK293-Zellen mit stabiler hOR17-4-Rezeptor-Expression (induzierte T-REx-293-hOR17-4-Zellen). Die obere Illustration zeigt während der Messung aufgenommene Falschfarben-Darstellungen von Fura-2-beladenen induzierten T-REx-293-hOR17-4-Zellen. Die relativen zytosolischen Ca^{2+} -Konzentrationen sind in Falschfarben wiedergegeben, um die Veränderungen der zytosolischen Ca^{2+} -Konzentration zu visualisieren. In einem willkürlich ausgewählten Bildausschnitt ist zu sehen, wie Bourgeonal (**16a**) einen transienten Anstieg der zytosolischen Ca^{2+} -Konzentration in einzelnen Fura-2-beladenen Zellen (siehe die weißen Kreise) verursacht. Bourgeonal (**16a**) ($250 \mu\text{M}$) wurde für 10 s appliziert, und $20 \mu\text{M}$ ATP dienten als Kontrollsubstanz für die Erregbarkeit der HEK-Zellen. Die zytosolischen Ca^{2+} -Konzentrationen sind als Verhältnis der integrierten Fluoreszenzintensität f_{340}/f_{380} gegen die Zeit aufgetragen. Die Messkurven sind in grünlischen Farben

dargestellt (untere Illustration). **(B)** Jeweilige Dosis–Wirkungs-Beziehungen des heterolog expremierten hOR17-4-Rezeptors mit *rac-15a–rac-15d* und **16a–16d**. Als indirektes Maß der Aktivierbarkeit des hOR17-4-Rezeptors wurde die Antwortwahrscheinlichkeit von induzierten T-REx-293-hOR17-4-Zellen auf *rac-15a–rac-15d* und **16a–16d** durch Ca^{2+} -Imaging-Messungen bestimmt. Die Daten wurden auf die Antwortwahrscheinlichkeit auf 20 μM ATP im selben Experiment normiert. Die Mittelwerte wurden für jede getestete Konzentration aus 3–11 unabhängigen biologischen Replikaten (jedes mit 160–900 Zellen) berechnet. Fehlerbalken bilden den Standardfehler des arithmetischen Mittels (SEM) ab.

Ein Vergleich der *in-vitro*-Experimente mit den olfaktorischen Untersuchungen zeigt, dass der rekombinante hOR17-4-Rezeptor durch Verbindungen, die *in-vivo* Wahrnehmungsschwellenwerte unter 1 ng l⁻¹ Luft aufweisen (*rac-15a*, **16a** und **16b**), deutlich aktiviert wird. Verbindungen mit höheren Geruchsschwellenwerten aktivieren den rekombinanten hOR17-4-Rezeptor bei den getesteten Konzentrationen dagegen nicht. Allerdings sind heterolog exprimierte Riechrezeptoren typischerweise auch weniger empfindlich gegenüber Riechstoffen als die endogen exprimierten Riechrezeptoren der Riechsinneszellen.^[22,57] Daher kann man nur schlussfolgern, dass *rac-15a*, **16a** und **16b** wirksame hOR17-4-Agonisten sind, während *rac-15b–rac-15d* und **16c–16d** deutlich niedrigere Aktivierungspotentiale am hOR17-4-Rezeptor aufweisen. Allerdings kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob *rac-15b–rac-15d* und **16c–16d** schwache Agonisten sind, deren Aktivierungseigenschaften im verwendeten Testverfahren nicht erfasst werden, oder ob die Riechstoffe am Rezeptor vollständig inaktiv sind.

4.4 Computer-basierte und theoretische Studien¹

Alle untersuchten Modellverbindungen weisen kleine und definierte Unterschiede in der Größe ihrer hydrophoben Seitenkette, aber erhebliche Unterschiede in ihren Molekülschwingungen auf, was es ermöglichen sollte, zwischen den verschiedenen Erkennungsprozessen der Riechstoffwahrnehmung zu unterscheiden. Dazu wurde versucht, die *in-vitro*- und *in-vivo*-Daten mit den geometrischen Unterschieden innerhalb der Liganden-Serien (*rac-15a–rac-15d* und **16a–16d**) zu korrelieren (Quantitative Struktur–Aktivitäts-Beziehung (QSAR)). In einem ersten Schritt wurden die Ausdehnung der hydrophoben Gruppe (dargestellt in Form der X–C-Bindungslänge; X = C, Si, Ge, Sn) und die Schaukel- und Streckschwingungen der Liganden quantenchemisch berechnet (Tabelle 3).^[56] Es stellte sich allerdings heraus, dass die durch den C/Si-, C/Ge-, C/Sn-Austausch

¹ Die Computer-basierten und theoretischen Studien wurde von Dr. S. Wolf, Lehrstuhl für Biophysik, Ruhr-Universität Bochum, durchgeführt.

bedingten Unterschiede der molekularen Gestalt der Liganden direkt mit den Änderungen der Schaukel- und Streck-schwingungen korrelieren,^[56] weshalb man durch eine klassische QSAR-Analyse nicht zwischen den verschiedenen Mechanismen der Riechstoffwahrnehmung unterscheiden konnte.

Tabelle 3. Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen und Schwingungen der hydrophoben Gruppe von *rac*-**15a**–*rac*-**15d** und **16a**–**16d**.^[a] Die Schwingungen von (*R*)-**15a**–(*R*)-**15d** und (*S*)-**15a**–(*S*)-**15d** sind identisch und deshalb zusammen aufgelistet.

Verbindung	\varnothing X–C- Abstand [Å]	Molare Masse [u]	X–Methyl- Streck- schwingung (berechnet) [cm ⁻¹]	Symmetrische X–Methyl- Schaukel- schwingung (berechnet) [cm ⁻¹]	Symmetrische X–Methyl- Schaukel- schwingung (experimentell) [cm ⁻¹]
<i>rac</i> - 15a	1.54	204.31	658	1092	1100
<i>rac</i> - 15b	1.89	220.39	585	854	840
<i>rac</i> - 15c	1.98	264.91	534	817	823
<i>rac</i> - 15d	2.15	311.01	473	771	776
16a	1.54	190.29	653	1093	1109
16b	1.89	206.36	586	854	840
16c	1.98	250.88	536	819	820
16d	2.15	296.98	473	771	776

[a] X = C, Si, Ge, Sn.

Um das Problem der korrelierenden molekularen Observablen zu lösen, wurde eine Docking-Analyse der Liganden mit dem hOR17-4-Rezeptor durchgeführt.^[56] Molekulares Docking ist eine Methode, die die Liganden-Bindungsstärke aufgrund komplementärer Gestalt und Ladung mit der Liganden-Bindungstasche ermittelt. Dies erlaubt es, ausschließlich den Beitrag der molekularen Gestalt bzw. der sterischen Passform und der Elektrostatik zur Rezeptorbindungsstärke zu berechnen. Abbildung 21 zeigt die berechneten Bindungsposen, die alle sehr ähnlich und deshalb untereinander vergleichbar sind. Der Trend, der schon bei den freien Bindungsenthalpien (ΔG_{bind}) der C/Si-Paare *rac*-**15a**/*rac*-**15b** und **16a**/**16b** beobachtet wurde,^[10j] setzt sich auch für die schwereren Homologen fort (Tabelle 4). Mit steigender Ordnungszahl (C → Si → Ge → Sn) erhöht sich der räumliche Anspruch der hydrophoben Gruppe, und die Rezeptorbindung wird immer schwächer.

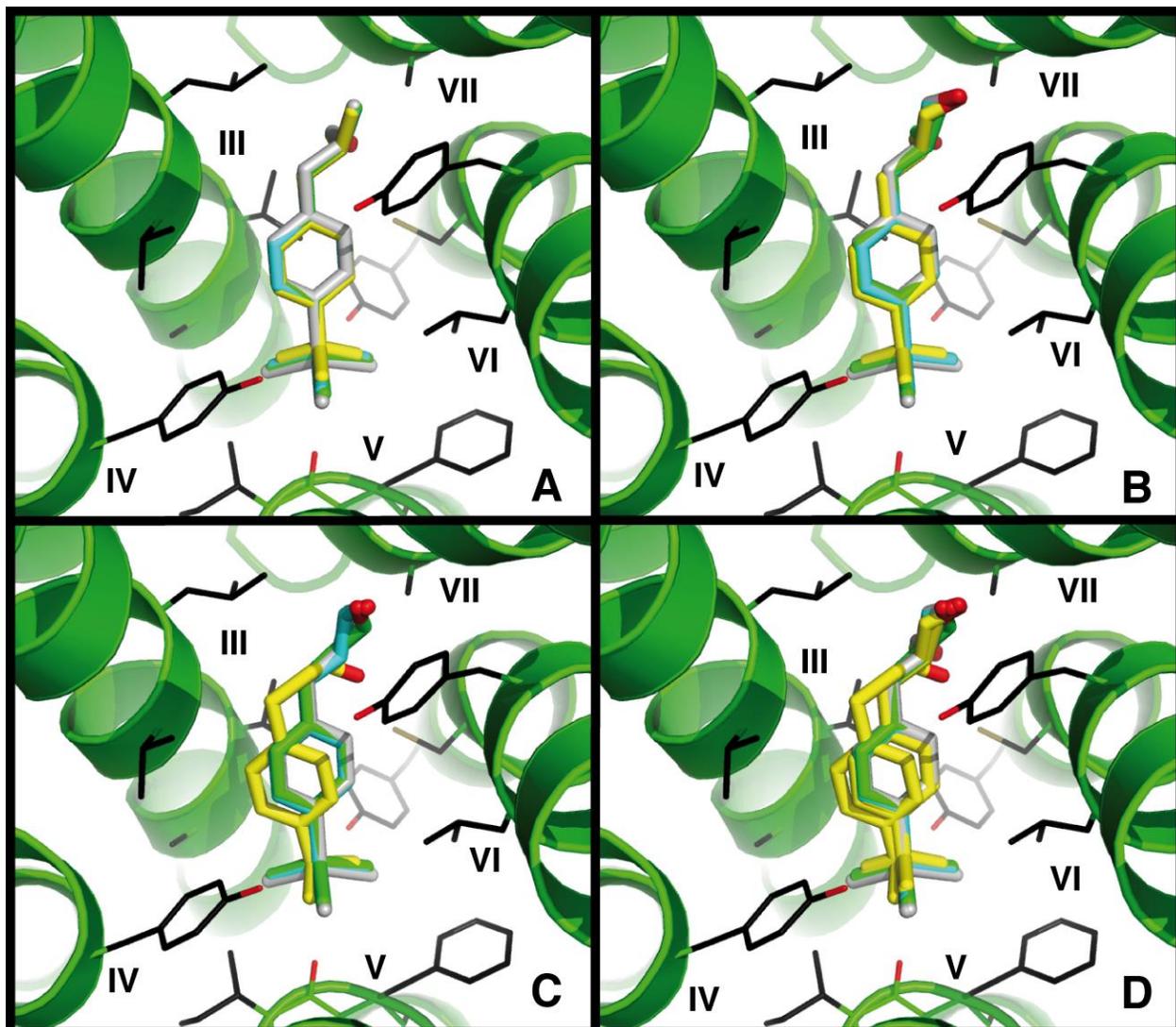


Abb. 21. Docking-Posen von **15a–15d** und **16a–16d** an hOR17-4. (A) (*R*)-**15a**–(*R*)-**15d**. (B) (*S*)-**15a**–(*S*)-**15d**. (C) **16a–16d**. (D) **15a–15d** und **16a–16d**. Kohlenstoff-Verbindungen (**15a** und **16a**) sind in gelb dargestellt, Silicium-Verbindungen (**15b** und **16b**) in cyan, Germanium-Verbindungen (**15c** und **16c**) in grün und Zinn-Verbindungen (**15d** und **16d**) in grau. Die Helices sind mit lateinischen Ziffern nummeriert. Alle Docking-Posen aller Verbindungen weisen eine hohe Ähnlichkeit auf.

Tabelle 4. Berechnete freie Bindungsenthalpien (ΔG_{bind}) in kcal mol⁻¹ von (*S*)-**15a**–(*S*)-**15d**, (*R*)-**15a**–(*R*)-**15d** und **16a–16d**, erhalten durch Docking.

	(<i>S</i>)- 15	(<i>R</i>)- 15	16
(a) C	–6.0	–5.6	–6.2
(b) Si	–5.3	–5.1	–5.6
(c) Ge	–5.1	–5.1	–5.3
(d) Sn	–4.6	–4.3	–4.9

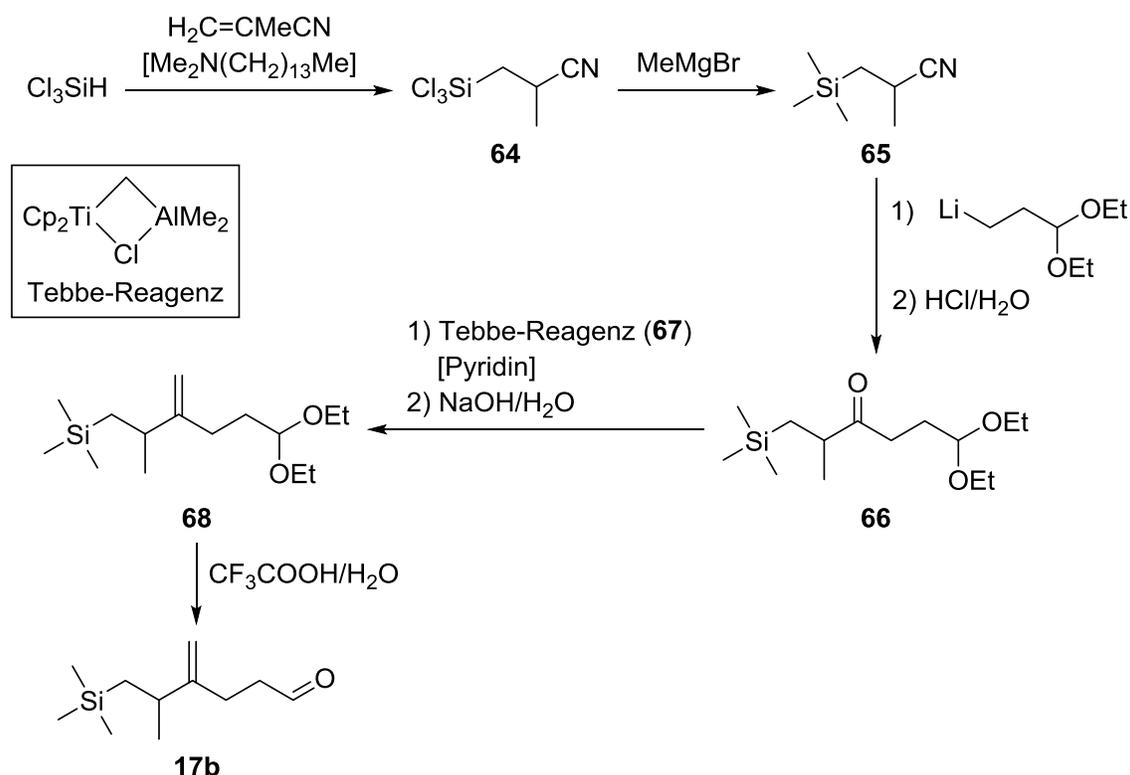
(*S*)-Lilial ((*S*)-**15a**) ist ein besserer Agonist als (*R*)-Lilial ((*R*)-**15a**) und in seiner Bindungsstärke vergleichbar mit Bourgeonal (**16a**). Die Ähnlichkeit der berechneten freien Bindungsenthalpie von (*S*)-**15a** und **16a** (-6.0 bzw. -6.2 kcal mol⁻¹) stimmt gut damit überein, dass für *rac*-**15a** und **16a** auch vergleichbare EC₅₀-Werte (Abb. 20) beobachtet wurden. Die unterschiedlich starke Aktivierung des Rezeptors durch die Lilial-Enantiomere ((*S*)-**15** und (*R*)-**15**) steht wiederum im Einklang mit den beobachteten E_{max}-Werten der *in-vitro*-Untersuchungen (Vergleiche: E_{max} = 25% (**16a**) mit E_{max} = 12% (*rac*-**15a**) der ATP Erregbarkeit; siehe Kapitel 4.3). Während die Docking-Berechnungen und auch die *in-vitro*-EC₅₀-Werte zeigen, dass (*S*)-**15a** genauso stark wie **16a** an den Rezeptor bindet, weist *rac*-**15a** ein 2.5-mal niedrigeres Aktivierungspotential als **16a** auf. Dies deutet auf eine Konkurrenz von (*S*)-**15a** und (*R*)-**15a** um die Bindungstasche hin. Dies führt dazu, dass sich die Rezeptorbindung der Lilial-Derivate bei vier verfügbaren Verbindungen (**15a–15d**) nicht statistisch valide beschreiben lässt.^[56] Für die Bourgeonal-Derivate war dies weiterhin möglich, weshalb die Ausdehnung der hydrophoben Gruppe (dargestellt in Form der X–C-Bindungslänge; X = C, Si, Ge, Sn) mit den gemessenen Schwellenwerten korreliert wurde. Die dabei errechneten Werte stimmen sehr gut mit der Korrelation der Ausdehnung der hydrophoben Gruppe (X–C-Bindungslänge) mit den ΔG_{bind} -Werten aus Tabelle 4 überein,^[56] was beweist, dass die Geruchswahrnehmung von Bourgeonal (**16a**) und seinen Derivaten **16b–16d** durch hOR17-4 größtenteils auf der Erkennung durch Oberflächenkontakte (Schlüssel-Schloss-Prinzip) beruht. Die Aktivierung des hOR17-4-Rezeptors durch Molekülschwingungen oder durch eine Kombination von Oberflächenerkennung und passender Dynamik des Protein/Ligand-Komplexes kann daher vernachlässigt werden.

Der strategische C/Si-, C/Ge- und C/Sn-Austausch in Lilial und Bourgeonal und die Kombination der bestimmten *in-vivo*-, *in-vitro*- und *in-silico*-Daten ermöglichte somit einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des molekularen Mechanismus der Riechstofferkennung am hOR17-4-Rezeptor.

5 Acyclische siliciumhaltige Maiglöckchen-Riechstoffe

5.1 Synthese

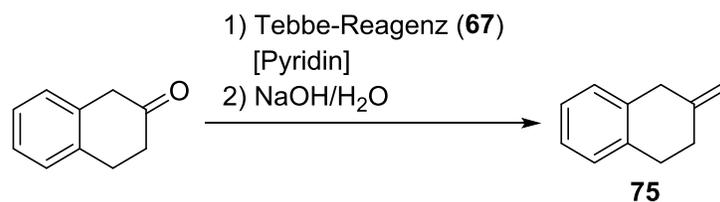
Verbindung **17b** wurde gemäß Schema 9 dargestellt. Eine Hydrosilylierung von 2-Methyl-2-propennitril mit Trichlorsilan in Gegenwart katalytischer Mengen Dimethyltetradecylamin lieferte in 83%iger Ausbeute 3-(Trichlorsilyl)-2-methylpropanitril (**64**),^[58] welches anschließend durch Reaktion mit Methylmagnesiumbromid in 83%iger Ausbeute 2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propanitril (**65**) ergab. Die Umsetzung von **65** mit (3,3-Diethoxypropyl)lithium und anschließende Hydrolyse lieferte dann in 67%iger Ausbeute 6,6-Diethoxy-2-methyl-1-(trimethylsilyl)hexan-3-on (**66**). Die Reaktion von **66** mit dem Tebbe-Reagenz (**67**)^[59] in Gegenwart von Pyridin und nachfolgende Aufarbeitung mit Natronlauge ergab in 75%iger Ausbeute (6,6-Diethoxy-2-methyl-3-methylenhexyl)trimethylsilan (**68**), welches durch Hydrolyse mit wässriger Trifluoressigsäure in 75%iger Ausbeute die Zielverbindung **17b** lieferte.



Schema 9. Synthese von **17b**.

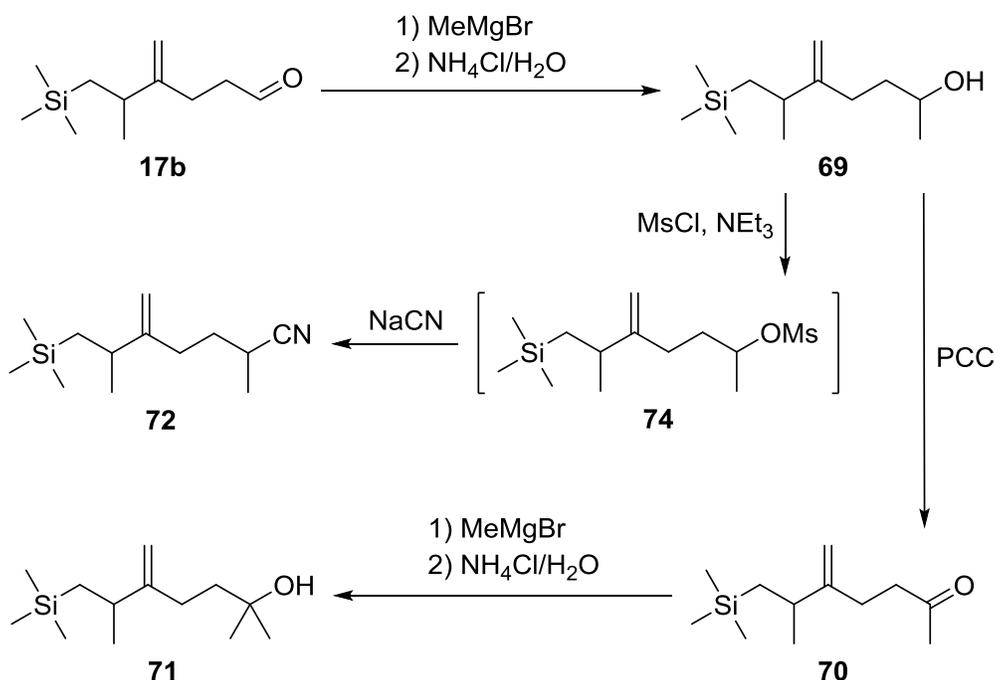
Die Molarität des Tebbe-Reagenzes (**67**)^[59] wurde im analytischen Maßstab gemäß Schema 10 durch gaschromatographische Bestimmung des Umsatzes der Reaktion mit 3,4-Dihydro-1*H*-naphthalin-2-on ermittelt (Kapitel 10.2). Die Umsetzung von 3,4-Dihydro-1*H*-

naphthalin-2-on mit dem Tebbe-Reagenz (**67**) in Gegenwart von Pyridin und anschließende Aufarbeitung mit Natronlauge lieferte 2-Methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (**75**), welches zum Nachweis der Identität zusätzlich in einer separaten Synthese in 78%iger Ausbeute dargestellt wurde.^[60]



Schema 10. Synthese von **75** (Bestimmung der Molarität des Tebbe-Reagenzes).

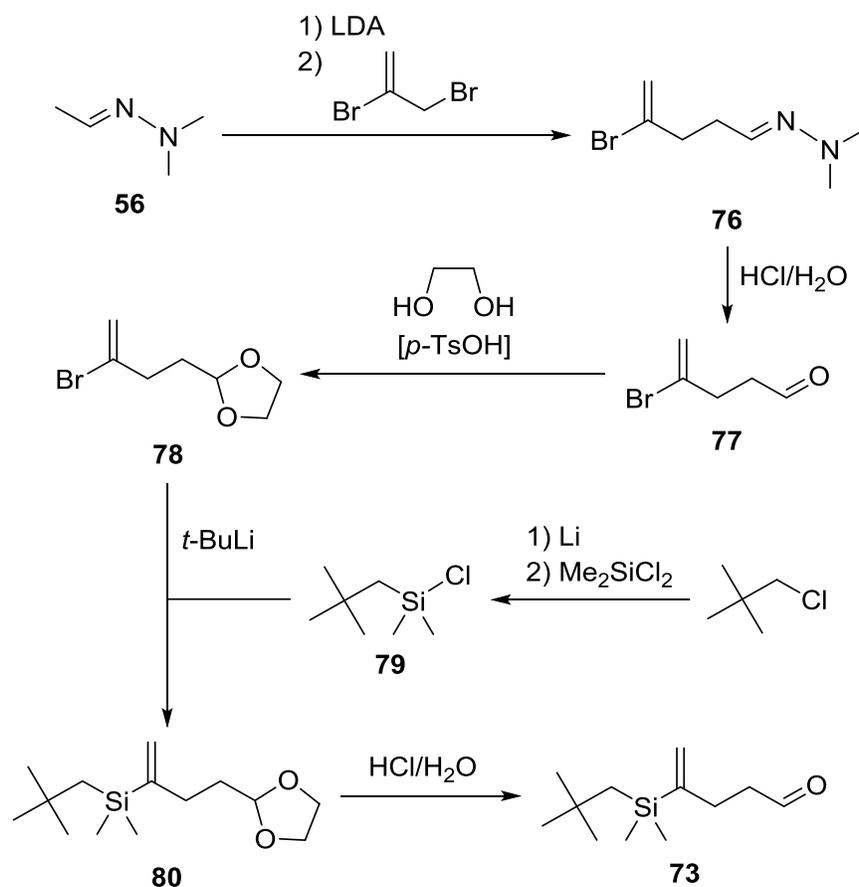
Um die Struktur–Geruchs-Beziehung – vor allem den Einfluss unterschiedlicher funktioneller Gruppen – in dieser neuen Maiglöckchen-Riechstoffklasse ausgehend von dem C/Si-Paar **17a/17b** näher zu untersuchen, wurden die siliciumhaltigen Derivate 6-Methyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptan-2-ol (**69**), 6-Methyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptan-2-on (**70**), 2,6-Dimethyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptan-2-ol (**71**), 2,6-Dimethyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptannitril (**72**) und 4-(Dimethyl(2,2-dimethylpropyl)silyl)pent-4-enal (**73**) synthetisiert (Schema 11 und 12).



Schema 11. Synthese von **69–72**.

Die Umsetzung von **17b** mit Methylmagnesiumbromid gemäß Schema 11, gefolgt von wässriger Aufarbeitung, lieferte in 87%iger Ausbeute **69**, welches nach Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) in 76%iger Ausbeute **70** ergab. Die Reaktion von **70** mit Methylmagnesiumbromid und nachfolgende wässrige Aufarbeitung lieferte schließlich in 82%iger Ausbeute **71**. Die Umsetzung von **69** mit Methansulfonylchlorid (MsCl) in Gegenwart von Triethylamin ergab 6-Methyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptan-2-yl-methansulfonat (**74**) als Zwischenprodukt, welches dann mit Natriumcyanid in 65%iger Ausbeute (bezogen auf **69**) zu **72** umgesetzt wurde.

Verbindung **73** wurde gemäß Schema 12 dargestellt. Die Lithiierung von **56**^[52] mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und anschließende Umsetzung mit 2,3-Dibromprop-1-en ergab in 85%iger Ausbeute 4-Brompent-4-enal-(dimethylhydrazon) (**76**), welches nach Hydrolyse mit Salzsäure in 82%iger Ausbeute 4-Brompent-4-enal (**77**) lieferte.^[61]

Schema 12. Synthese von **73**.

Die Aldehyd-Funktion von **77** wurde dann als Acetal durch säurekatalysierte (*p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH)) Reaktion mit 1,2-Ethandiol geschützt, um 2-(3-Brombut-3-en-1-yl)-1,3-dioxolan (**78**) in 93%iger Ausbeute zu erhalten,^[61b,61c] welches dann durch Lithiierung mit *tert*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Chlordimethyl(2,2-dimethylpropyl)silan (**79**) in 75%iger Ausbeute (4-(1,3-Dioxolan-2-yl)but-1-en-2-yl)dimethyl(2,2-dimethylpropyl)silan (**80**) lieferte. Die Entschützung von **80** durch Umsetzung mit Salzsäure ergab schließlich in 73%iger Ausbeute Zielverbindung **73**. Verbindung **79** wurde durch Lithiierung von 1-Chlor-2,2-dimethylpropan und anschließende Umsetzung mit Dichlordimethylsilan in 79%iger Ausbeute erhalten.

Die Verbindungen **17b**, **64–66**, **68**, **70** und **71** wurden als racemische Mischungen isoliert. Die Verbindungen **69**, **72** und **74** wurden als Mischungen der jeweiligen Diastereomere isoliert; das Verhältnis von (*R,R*)/(*S,S*) zu (*R,S*)/(*S,R*) ist in den entsprechenden Synthesevorschriften enthalten, eine Zuordnung der absoluten Stereokonfigurationen erfolgte nicht. Die Verbindungen **17b**, **64–66** und **68–80** wurden mittels NMR-Spektroskopie (**17b**, **66**, **68–71**, **73**, **79**, **80**: ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR; **64**, **65**, **72**: ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N-, ²⁹Si-NMR; **74**: ¹H-NMR; **75**, **77**, **78**: ¹H-, ¹³C-NMR; **76**: ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N-NMR) und Elementaranalyse (**17b**, **66**, **68–71**, **73**, **75**, **77–80**: C, H; **64**, **65**, **72**, **76**: C, H, N) charakterisiert.

5.2 Olfaktorische Charakterisierung¹

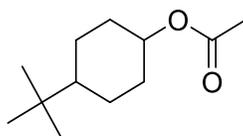
Die Silicium-Verbindungen **17b** und **69–73** wurden hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 vergleichend mit den Daten der Leitverbindung **17a** aufgelistet. Während der aldehydige Maiglöckchen-Geruch von **17a** eindeutig an Lilial (**15a**) und Bourgeonal (**16a**) (Abb. 4) erinnert und zusätzlich einige grün-fettige und gummiartige Aspekte aufweist, ist der grüne Charakter des Silicium-Analogons **17b** wesentlich ausgeprägter und von harzigen und metallischen Aspekten nach heißem Bügeleisen begleitet. Dennoch bleibt der primäre Geruchscharakter der Silicium-Verbindung **17b** blumig, in Richtung Maiglöckchen. Die Substantivität verbesserte sich durch den C/Si-Austausch in der Tat, aber der fast doppelt so hohe Schwellenwert von 28.7 ng l⁻¹ Luft negiert und stört diesen Effekt, da der Geruchseindruck insgesamt zu schwach wird. Das deutet darauf hin, dass anscheinend doch kein Platz in der hydrophoben Bindungstasche des Rezeptors ist. Unsere ursprüngliche These stellte sich demzufolge als unzutreffend heraus.

¹ Die olfaktorische Charakterisierung wurde von Dr. P. Kraft, Alain E. Alchenberger und Dominique LeLievre, Givaudan Schweiz AG, durchgeführt. Die Bestimmung der Geruchsschwellenwerte erfolgte durch Dr. P. Kraft und Katarina Grman, Givaudan Schweiz AG.

Tabelle 5. Olfaktorische Eigenschaften von **17a**, **17b** und **69–73**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert [ng l ⁻¹ Luft]
17a	Aldehydiger Maiglöckchen-Geruch nach Lilial (15a) und Bourgeonal (16a) mit grün-fettigen und gummiartigen Aspekten	15.8
17b	Blumiger Maiglöckchen-Geruch mit harzig-grünen, gummiartigen, metallischen Aspekten nach heißem Bügeleisen	28.7
69	Schwach, leicht wässrig-blumig, mit fruchtigen Facetten	119
70	Schwach, fettig-grüner gummiartiger Geruch mit leicht cremig-holzigen, blumigen Facetten nach (4- <i>tert</i> -Butylcyclohexyl)-acetat (81)	443
71	Relativ schwacher, grün-wurzelartiger Geruch	355
72	Sehr schwacher, öliger, tonartiger, leicht blumiger Geruch mit entfernt grünen Nuancen	750
73	Aldehydiger metallisch-blumiger Geruch mit öligen Aspekten und schwachen tonartigen Nuancen	29.7

Der sekundäre Alkohol **69** weist keinen typischen Maiglöckchen-Geruch mehr auf. Sein Geruch ist eher schwach, mit leicht wässrig-blumigem Charakter und einigen fruchtigen Facetten. Und der Schwellenwert von 119 ng l⁻¹ Luft passt gut zu dem eher schwachen Geruchseindruck auf dem Riechstreifen. Das Keton **70** weist mit 443 ng l⁻¹ Luft sogar einen noch höheren Schwellenwert auf. Sein fettig-grüner Geruch, mit gummiartigen Aspekten sowie cremig-holzigen und blumigen Facetten erinnert stark an das typisch süße, cremig-holzige und blumige Geruchsprofil von (4-*tert*-Butylcyclohexyl)-acetat (**81**, Abb. 22).

**81**Abb. 22. Strukturformel von **81**.

Der tertiäre Alkohol **71** hat einen grün-wurzelartigen Geruch, ist also auch nicht mehr der Maiglöckchen-Geruchsfamilie zuzuordnen, und ist mit einem Schwellenwert von 335 ng l⁻¹ Luft auch relativ schwach. Das Nitril **72** ist die schwächste Silicium-Verbindung der untersuchten Serie.

Mit einem Schwellenwert von 750 ng l^{-1} Luft ist es fast geruchlos und weist nur einen ölig, tonartig, leicht blumigen Geruch mit entfernt grünen Nuancen auf. Das Vinylsilan **73** hat einen aldehydig metallisch-blumigen Geruch mit öligen Aspekten sowie schwachen tonartigen Nuancen und riecht demnach auch nicht nach Maiglöckchen. Mit einem Schwellenwert von 29.7 ng l^{-1} Luft ist Verbindung **73** wenigstens ungefähr gleich stark wie die Maiglöckchen-Riechstoffe **17a** und **17b**.

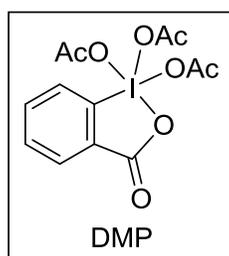
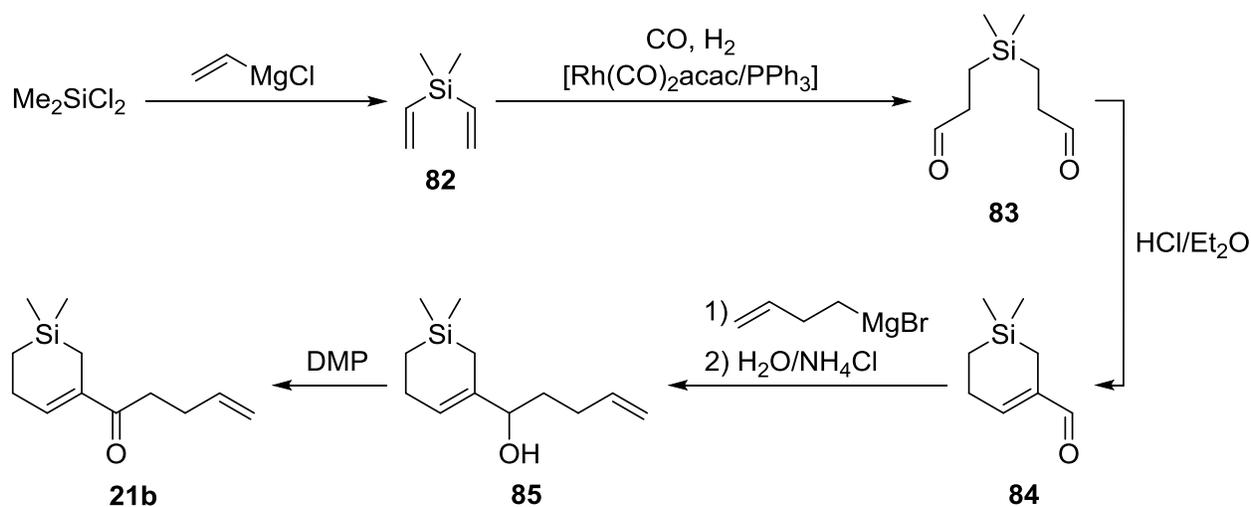
Es zeigt sich also, dass von den synthetisierten Silicium-Verbindungen nur das Sila-Analogon der Leitverbindung **17a** (Verbindung **17b**) ein ähnliches Maiglöckchen-Profil wie **17a** aufweist. Da der Schwellenwert von **17b** (SW 28.7 ng l^{-1} Luft) allerdings fast doppelt so hoch ist wie der von **17a** (SW 15.8 ng l^{-1} Luft), erweist sich unsere ursprüngliche These als falsch; es gibt am hydrophoben Rest der Leitverbindung **17a** doch keinen Platz für zusätzliche hydrophobe bindende Wechselwirkungen mit der Rezeptorbindungstasche. Eine aldehydische Carbonyl-Funktion scheint Grundvoraussetzung für den Maiglöckchen-Charakter zu sein, da die Alkohole **69** und **71** eher schwach und uncharakteristisch riechen. Selbst die Keton-Funktion in Verbindung **70** kann die Aldehyd-Funktion nicht ersetzen. Verlängerung der Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Einheit durch ein Kohlenstoff-Atom wie in Verbindung **72** führt fast zum vollständigen Verlust des Geruchs (SW 750 ng l^{-1} Luft). Erhöht man wie bei Verbindung **73** den sterischen Anspruch in der Nähe der Methylen-Gruppe, verschwindet auch hier der Maiglöckchen-Geruch von **17a** und **17b**, obgleich die Verbindung mit einem Schwellenwert von 29.7 ng l^{-1} Luft noch einigermaßen intensiv riecht. Das zeigt, dass die Abstände zwischen der hydrophoben Gruppe, der Methylen-Einheit und der osmophoren Gruppe (Wasserstoffbrücken-Akzeptor) äußerst wichtig sind.

Nur die Synthese und olfaktorische Charakterisierung weiterer Derivate wird einen tieferen Einblick in die Struktur–Geruchs–Beziehung dieser neuen Riechstoffklasse liefern, um damit die Eigenschaften der Leitverbindung **17a** weiter zu verbessern.

6 Sila- α -galbanone und Derivate

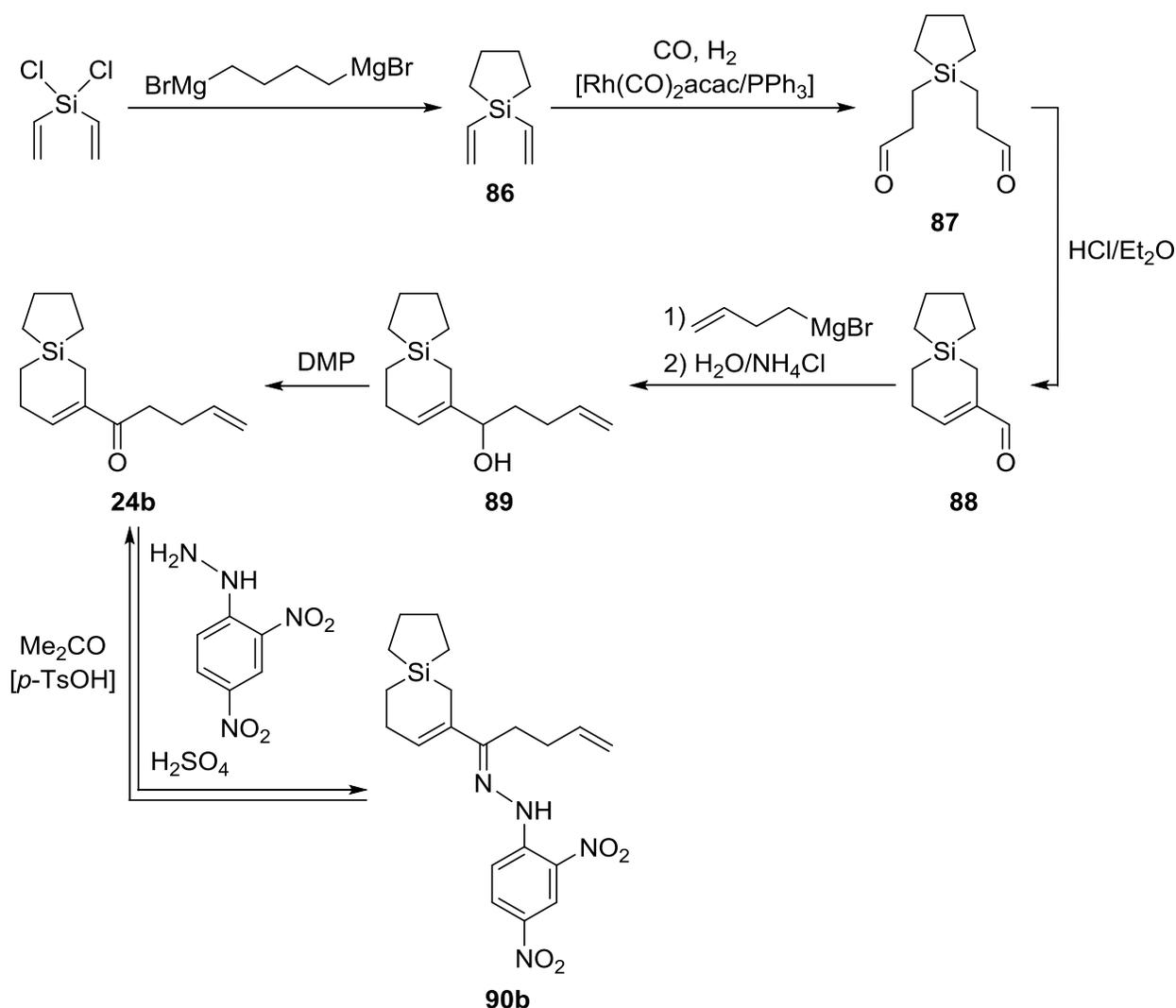
6.1 Synthese

Sila- α -galbanone (**21b**) wurde gemäß Schema 13 dargestellt. Die Reaktion von Dichlordimethylsilan mit Vinylmagnesiumchlorid ergab in 86%iger Ausbeute Dimethyldivinylsilan (**82**),^[62] welches unter Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart von Triphenylphosphin durch rhodiumkatalysierte ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$) Hydroformylierung^[63,64] in 17%iger Ausbeute 3,3'-(Dimethylsilyl)diopropanal (**83**) lieferte. Aldolkondensation von **83** unter sauren Bedingungen (Chlorwasserstoff/Diethylether) ergab dann 5,5-Dimethyl-5-silacyclohex-1-en-1-carbaldehyd (**84**). Um die Ausbeute von **84** zu verbessern, wurde die Verbindung ausgehend von **82** in einer Eintopf-Synthese ohne Isolierung des Zwischenprodukts **83** in 36%iger Ausbeute (bezogen auf **82**) dargestellt. Die Reaktion von **84** mit But-3-en-1-ylmagnesiumbromid und anschließende Hydrolyse mit Wasser/Ammoniumchlorid ergab dann in 92%iger Ausbeute 1-(5,5-Dimethyl-5-silacyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-ol (**85**), welches durch anschließende Oxidation mit 1,1,1-Tris(acetyloxy)-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-on (Dess–Martin-Periodinan, DMP) in 52%iger Ausbeute Sila- α -galbanone (**21b**) lieferte.



Schema 13. Synthese von **21b**.

1-(5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on (**24b**) wurde gemäß Schema 14 dargestellt. Die Reaktion von Dichlordivinylsilan mit 1,4-Bis(brommagnesium)butan ergab in 93%iger Ausbeute 1,1-Divinylsilolan (**86**), welches unter Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart von Triphenylphosphin durch rhodiumkatalysierte ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$) Hydroformylierung^[63,64] in 10%iger Ausbeute 3,3'-(Silolan-1,1-diyl)dipropanal (**87**) lieferte. Aldolkondensation von **87** unter sauren Bedingungen (Chlorwasserstoff/Diethylether) ergab dann 5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-carbaldehyd (**88**). Um die Ausbeute von **88** zu verbessern, wurde die Verbindung ausgehend von **86** in einer Eintopf-Synthese ohne Isolierung des Zwischenprodukts **87** in 33%iger Ausbeute (bezogen auf **86**) dargestellt.



Schema 14. Synthese von **24b**.

Die Reaktion von **88** mit But-3-en-1-ylmagnesiumbromid und anschließende Hydrolyse mit Wasser/Ammoniumchlorid ergab dann in 86%iger Ausbeute 1-(5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-ol (**89**), welches durch anschließende Oxidation mit Dess–Martin-Periodinan (DMP) in 45%iger Ausbeute **24b** in einer Reinheit von 99.5% lieferte. Da eine weitere Reinigung von **24b** weder chromatographisch noch destillativ erreicht werden konnte, wurde das Keton **24b** durch eine säurekatalysierte (Schwefelsäure) Reaktion mit (2,4-Dinitrophenyl)hydrazin zu 1-(5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**90b**) umgesetzt, durch Umkristallisation gereinigt (Ausbeute 55%) und dann durch Umsetzung mit Aceton in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) in 72%iger Ausbeute (bezogen auf **90b**) zu **24b** umgesetzt. Durch dieses Verfahren konnte die Zielverbindung **24b** in reiner Form dargestellt werden.

Um näheres über die Strukturen der cyclischen und spirocyclischen Molekülgerüste der C/Si-Paare **21a/21b** und **24a/24b** zu erfahren, wurden auch die Ketone **21a**, **21b** und **24a** in ihre jeweiligen kristallinen (2,4-Dinitrophenyl)hydrazone 1-(Spiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**90a**), 1-(5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-on-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**91a**) und 1-(5,5-Dimethyl-5-silacyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-on-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (**91b**) (Abb. 23) überführt. Die C/Si-Paare **90a/90b** und **91a/91b** wurden dann durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert. Die Verbindungen **90a**, **91a** und **91b** wurden dabei durch Anwendung der für **90b** beschriebenen Synthesemethode erhalten (siehe Schema 14).

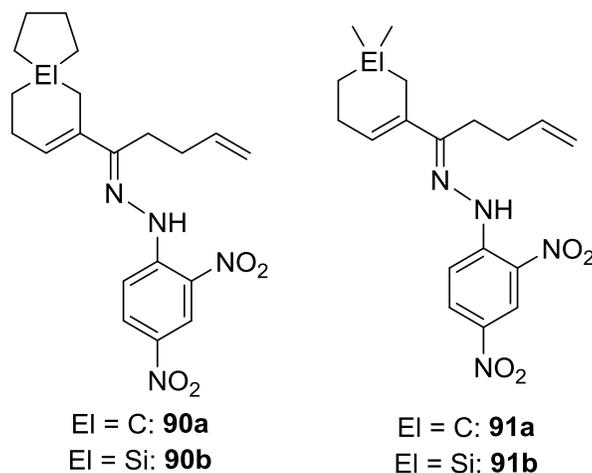


Abb. 23. Strukturformeln von **90a**, **90b**, **91a** und **91b**.

Die Verbindungen **85** und **89** wurden als racemische Mischungen isoliert. Die Verbindungen **21b**, **24b**, **82–89**, **90a**, **90b**, **91a** und **91b** wurden mittels NMR-Spektroskopie (**21b**, **24b**, **82–89**: ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR; **90a**, **91a**: ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -NMR; **90b**, **91b**: ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si -NMR) und Elementaranalyse (**21b**, **24b**, **82–89**: C, H; **90a**, **90b**, **91a**, **91b** C, H, N) charakterisiert.^[43] Zusätzlich wurde die Identität von **90a**, **90b**, **91a** und **91b** mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichergestellt (Abb. 24–27). Geeignete Einkristalle von **90a**, **90b**, **91a** und **91b** wurden direkt aus der Synthese erhalten. Die Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppen *P1* (weitere kristallographische Daten finden sich in Anhang A).

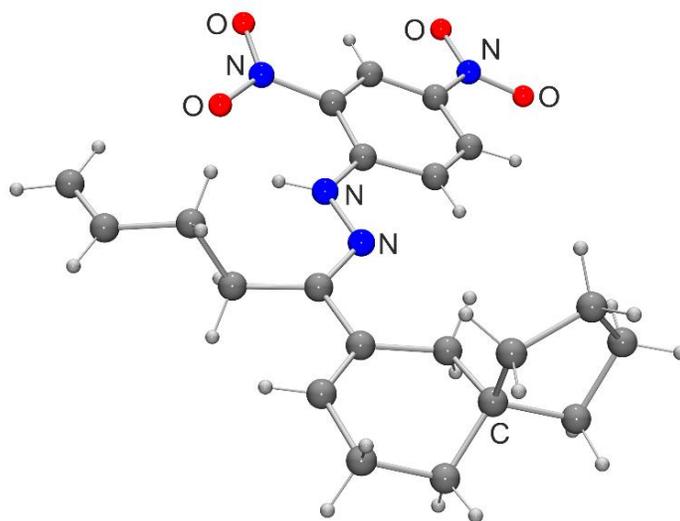


Abb. 24. Molekülstruktur von **90a** im Kristall.

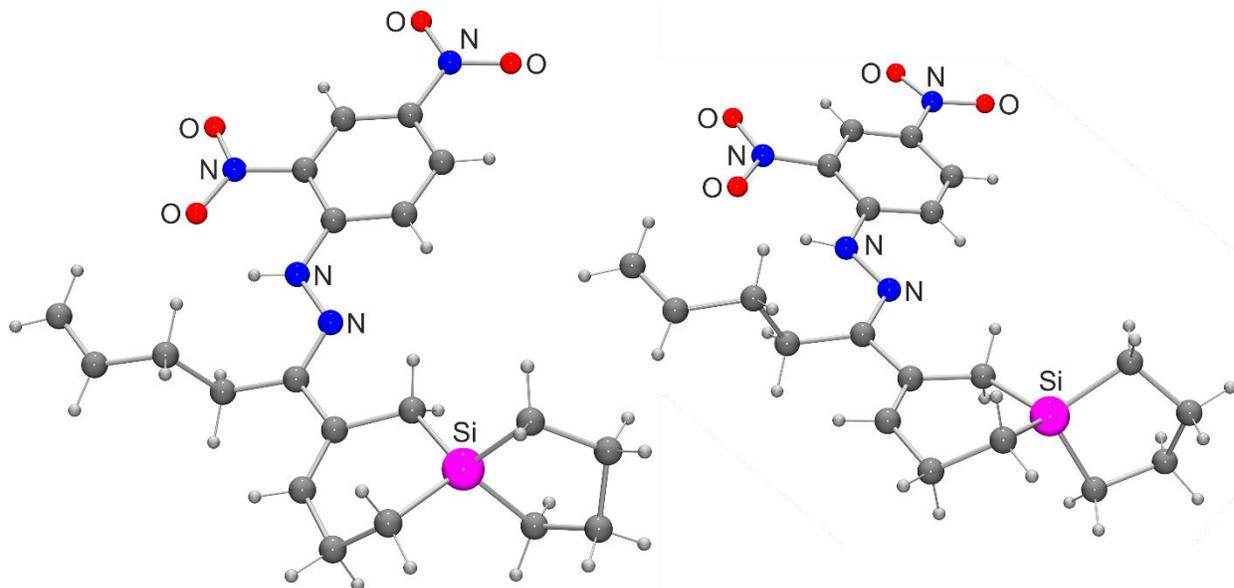


Abb. 25. Molekülstrukturen der zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **90b** (Molekül I, links; Molekül II, rechts; die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der Moleküle I und II im Kristall wieder).

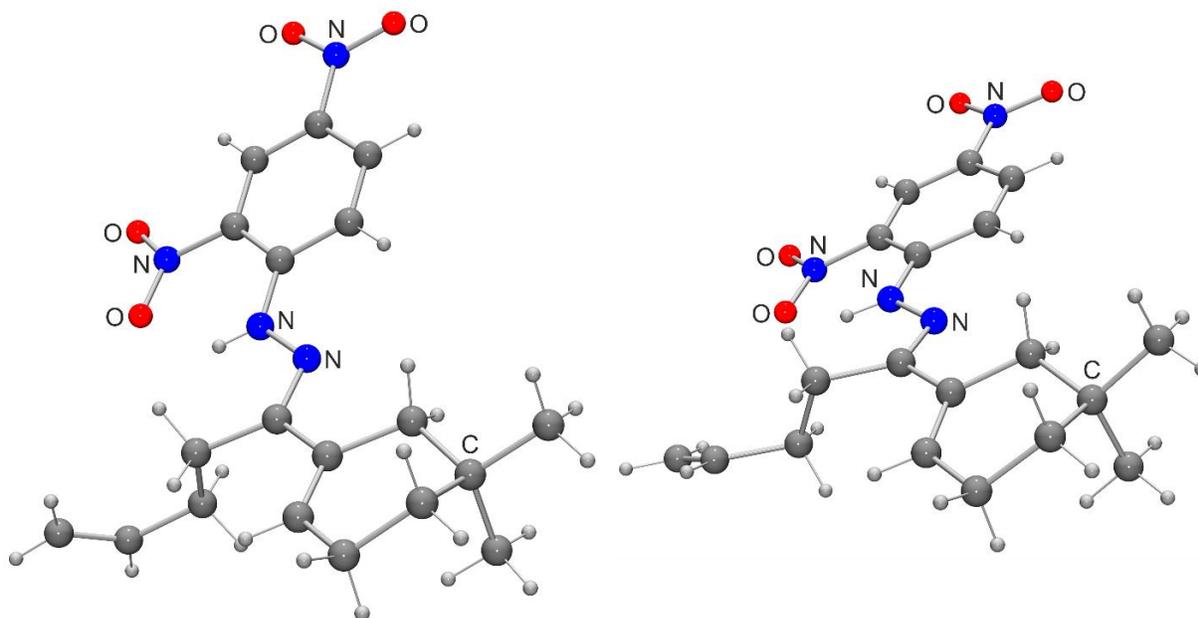


Abb. 26. Molekülstrukturen von zwei der acht kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **91a** (Molekül I, links; Molekül II, rechts; die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der Moleküle I und II im Kristall wieder). Die Molekülstrukturen der anderen sechs Moleküle sind sehr ähnlich. Eines dieser Moleküle ist fehlgeordnet (zwei verschiedene Konformationen der olefinischen Seitenkette).

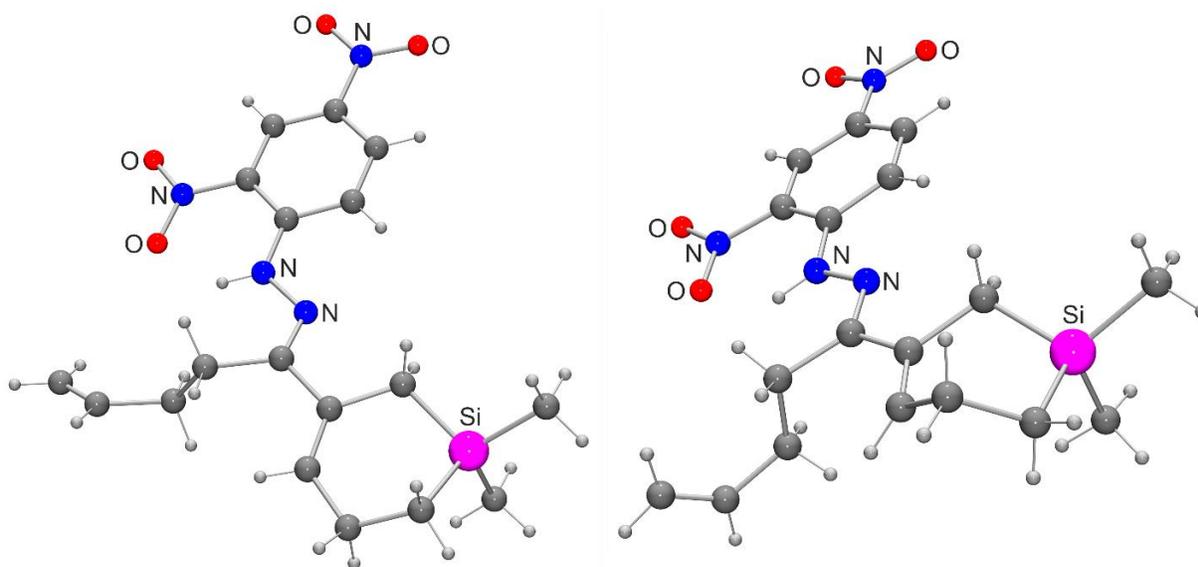


Abb. 27. Molekülstrukturen von zwei der vier kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **91b** (Molekül I, links; Molekül II, rechts; die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der Moleküle I und II im Kristall wieder). Molekül I und II sind fehlgeordnet (Molekül I: zwei verschiedene Konformationen der olefinischen Seitenkette (Besetzung der abgebildeten Struktur 62%); Molekül II: zwei verschiedene Konformationen des Silacyclohexen-Rings (Besetzung der abgebildeten Struktur 57%); zwei verschiedene Konformationen der olefinischen Seitenkette (Besetzung der abgebildeten Struktur 70%)). Die anderen zwei Molekülstrukturen sind auch fehlgeordnet, und die Strukturen ihrer Hauptkonformere sind jeweils sehr ähnlich zu den Hauptkonformeren der Moleküle I und II.

Wie aus den Superpositionsanalysen der C/Si-Paare **90a/90b** und **91a/91b** (Abb. 28 und 29) ersichtlich ist, sind die strukturellen Merkmale der Molekülgerüste der jeweiligen C/Si-Analoga ähnlich, wobei sich allerdings aus den unterschiedlichen Kovalenzradien von Kohlenstoff und Silicium einige markante strukturelle Unterschiede ergeben.

Abbildung 28 zeigt die Überlagerung der Molekülgerüste von **90a** mit **90b-I** und **90b-II**. Sowohl der Cyclohexen-Ring von **90a** als auch die Silacyclohexen-Ringe von **90b-I** und **90b-II** nehmen eine Halbsessel-Konformation ein. Aufgrund der größeren Si–C-Abstände im Vergleich zu den analogen C–C-Bindungslängen ist der Silacyclohexen-Ring deutlich flacher als der Cyclohexen-Ring. Der Cyclopentan-Ring von **90a** nimmt eine Briefumschlag-Konformation ein, während die Silacyclopentan-Ringe von **90b-I** und **90b-II** eine Halbsessel-Konformation annehmen, was zwischen den C/Si-Analoga zu deutlichen Unterschieden in Form und Größe führt.

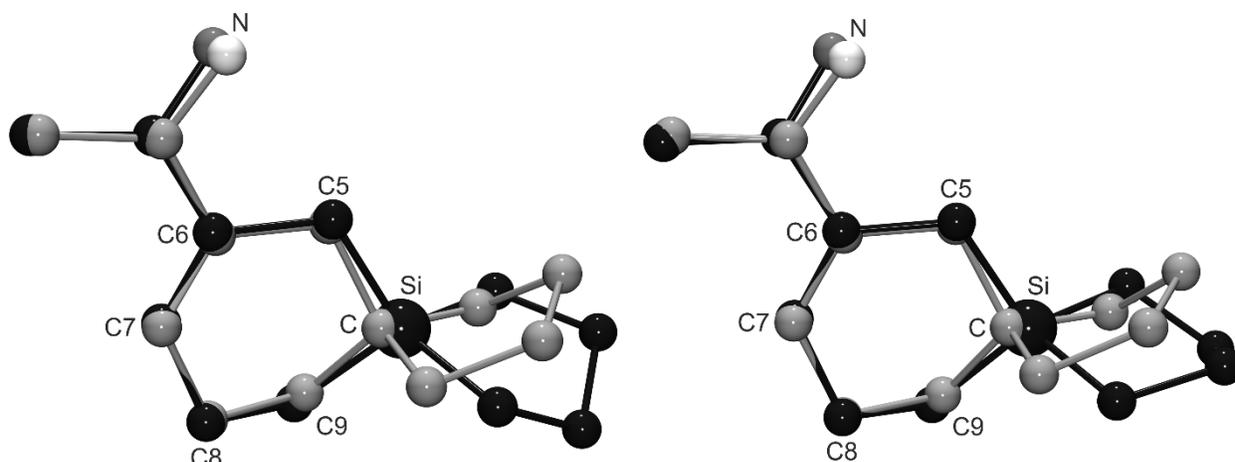


Abb. 28. Ausschnitt der Überlagerungen (Atome C/Si und C5–C9) der Molekülgerüste von **90a** (grau) und **90b-I** (schwarz) (links) und **90a** (grau) und **90b-II** (schwarz) (rechts). Die Wasserstoff-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Die in Abbildung 29 gezeigte Überlagerung der Molekülgerüste von **91a-I** und **91a-II** mit denen von **91b-I** und **91b-II** lässt eine deutlich größere Flexibilität des Silacyclohexen-Rings erkennen.^[65] Während die Cyclohexen-Ringe von **91a-I** und **91a-II** sehr ähnlich sind und eine Halbsessel-Konformation annehmen, werden für die Silacyclohexen-Ringe sowohl eine Halbsessel- (**91b-I**) als auch eine Boot-Konformation (**91b-II**) beobachtet. Auch in diesem Fall ist der Silacyclohexen-Ring deutlich flacher als der Cyclohexen-Ring.

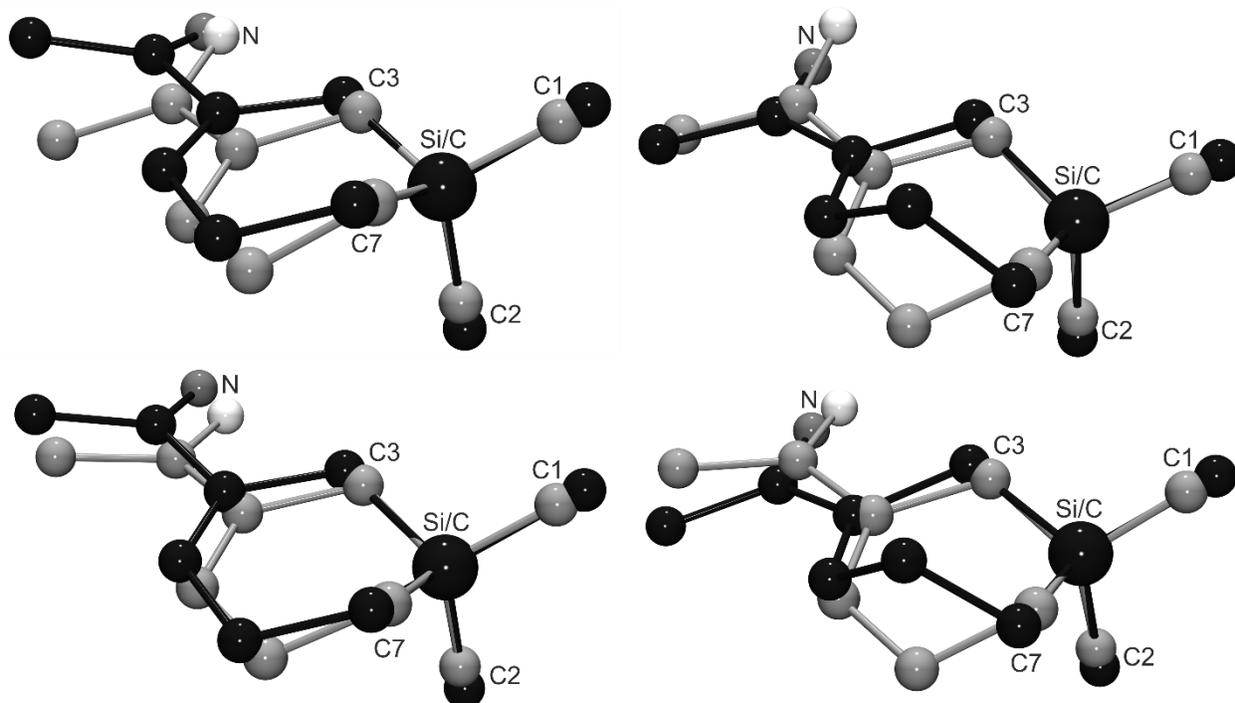


Abb. 29. Ausschnitt der Überlagerungen (Atome C/Si, C1–C3 und C7) der Molekülgerüste der Hauptkonformere von **91a-I** (grau) und **91b-I** (schwarz) (links oben), **91a-I** (grau), **91b-II** (schwarz) (rechts oben), **91a-II** (grau) und **91b-I** (schwarz) (links unten) und **91a-II** (grau) und **91b-II** (schwarz) (rechts unten). Die Wasserstoff-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Die Kristall-Strukturanalysen der C/Si-Paare **90a/90b** und **91a/91b** geben also einige strukturelle Unterschiede in den Molekülstrukturen der jeweiligen C/Si-Analoga zu erkennen, die auch bei der Geruchswahrnehmung der Duftstoffe **21a/21b** und **24a/24b** eine Rolle spielen könnten.

6.2 Olfaktorische Charakterisierung¹

Die Silicium-Verbindungen **21b** und **24b** wurden hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 vergleichend mit den Daten der Kohlenstoff-Analoga **21a** und **24a** aufgelistet. Alle Verbindungen weisen grün-fruchtige sowie Galbanum- und Ananas-Noten auf, sind also olfaktorisch eng verwandt. Mit einem Anklang an Hyazinthe ist α -Galbanone (**21a**) die blumigste Verbindung der untersuchten Serie, besitzt zudem einen leicht öligen Einschlag

¹ Die olfaktorische Charakterisierung wurde von Dr. P. Kraft, Alain E. Alchenberger und Dominique LeLievre, Givaudan Schweiz AG, durchgeführt. Die Bestimmung der Geruchsschwellenwerte erfolgte durch Dr. P. Kraft und Katarina Grman, Givaudan Schweiz AG.

und weist einen Schwellenwert von 0.03 ng l⁻¹ Luft auf. Durch die Sila-Substitution (\rightarrow **21b**) verändert sich der Charakter von leicht ölig zu leicht fettig, und die blumigen Facetten verschwinden, wodurch Sila- α -galbanone (**21b**) ein sehr einheitliches Geruchsprofil aufweist.

Allerdings ist Sila- α -galbanone (**21b**) mit einem Schwellenwert von 0.09 ng l⁻¹ Luft fast dreimal schwächer als α -Galbanone (**21a**), was aber durch eine verbesserte Substantivität kompensiert wird. Die Spiro-Verbindung **24a** ist mit einem Schwellenwert von 0.02 ng l⁻¹ Luft der intensivste Riechstoff der untersuchten Serie. Das fruchtige Profil ist am stärksten ausgeprägt und wird von leicht allyligen Facetten begleitet. Der Schwellenwert von **24a** verschlechtert sich durch den C/Si-Austausch (\rightarrow **24b**) hingegen dramatisch. Mit einem Schwellenwert von 3.79 ng l⁻¹ Luft ist die Silicium-Verbindung **24b** 190-mal schwächer als das Kohlenstoff-Analogon **24a**, aber dennoch ein passabler Riechstoff.

Tabelle 6. Olfaktorische Eigenschaften von **21a**, **21b**, **24a** und **24b**.

Verbindung	Olfaktorische Eigenschaften	Schwellenwert [ng l ⁻¹ Luft]
21a	Grün-fruchtig, Galbanum, Ananas, mit einem krautig-blumigen hyazinthartigen Charakter, leicht ölig	0.03
21b	Grün-fruchtig, Ananas, mit Galbanone-Charakter, leicht fettig	0.09
24a	Intensiv, grün-fruchtig, Galbanum, fruchtig, Ananas, leicht allylig	0.02
24b	Grün-fruchtig, Galbanum- und Ananas-Geruch mit metallischen Facetten, ähnlich zu α -Galbanone (21a)	3.79

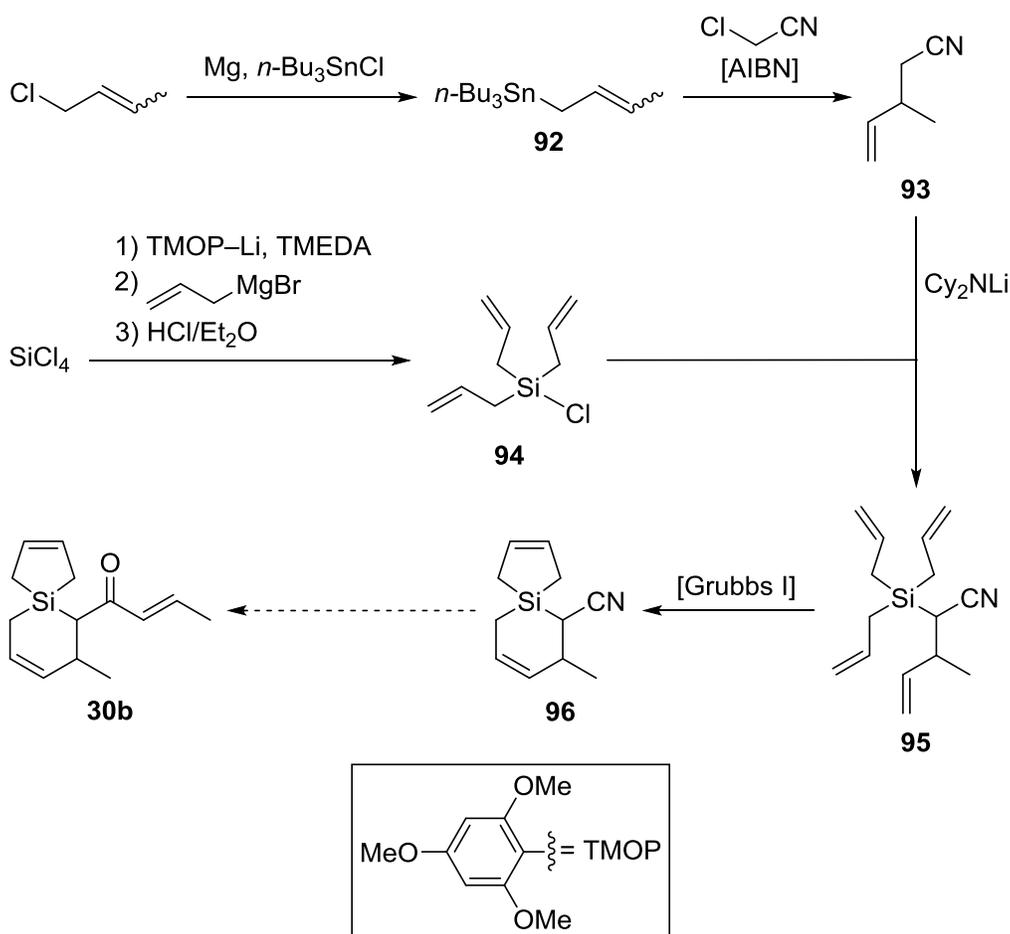
Der deutliche Unterschied der Sila-Analoga in Form und Größe (vergleiche Abb. 28) wirkt sich demnach negativ auf die Wechselwirkung mit der hydrophoben Rezeptorbindungstasche aus. Während der Schwellenwert durch die Sila-Substitution stark beeinflusst wird, verändert sich das Geruchsprofil dagegen kaum. Auch **24b** ist hauptsächlich grün-fruchtig mit Galbanum- und Ananas-Geruch in Richtung α -Galbanone (**21a**), riecht allerdings insgesamt stumpfer, und es sind zusätzliche metallische Facetten wahrnehmbar. Mit einer deutlich gesteigerten Substantivität und einem deutlich verbesserten Haftvermögen auf Textilfasern – möglicherweise in Folge einer höheren Lipophilie durch den C/Si-Austausch (siehe Lit. [9]) – zeigt **24b** gute Anwendungseigenschaften, was den schlechteren Schwellenwert zum Teil kompensiert.

Die Substantivität wird also sowohl durch die Substitution der geminalen Methyl-Gruppen durch ein Ring-System (**21a** \rightarrow **24a** und **21b** \rightarrow **24b**) als auch durch den C/Si-Austausch

(**21a** \rightarrow **21b** und **24a** \rightarrow **24b**) verbessert. Dadurch können sich für die Silicium-Verbindung **24b** trotz ihres mäßigen Schwellenwerts Anwendungsmöglichkeiten im Bereich Waschmittel und Wäschepflege ergeben. Es zeigt sich erneut, dass der Einfluss der Sila-Substitution kaum abschätzbar ist. Während sich der Schwellenwert von α -Galbanone (**21a**) durch die Sila-Substitution (\rightarrow **21b**) wenig verändert, zeigt sich bei **24a** (\rightarrow **24b**) eine dramatische Verschlechterung der Ligand-Rezeptor-Wechselwirkung. Die sehr ähnlichen Geruchsprofile der Verbindungen deuten auf eine Wechselwirkung mit den gleichen Rezeptoren hin.

7 Beiträge zur Synthese eines siliciumhaltigen Derivats von δ -Damascone

Es wurde versucht, (*E*)-1-(7-Methyl-5-silaspiro[4.5]deca-2,8-dien-6-yl)but-2-en-1-on (**30b**) gemäß Schema 15 darzustellen.



Schema 15. Beiträge zur Synthese von **30b**

Die Umsetzung von (2*E*/2*Z*)-1-Chlorbut-2-en (Mol-Verhältnis (*E*)/(*Z*) ca. 6:1) mit Magnesium-Spänen und Tri-*n*-butylchlorstannan ergab (2*E*/2*Z*)-But-2-en-1-yltri-*n*-butylstannan (**92**),^[66] welches durch Reaktion mit 2-Chloracetonitril in Gegenwart katalytischer Mengen 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) 3-Methylpent-4-enitril (**93**) lieferte.^[67] Die Lithiierung von **93** mit Lithiumdicyclohexylamid (Cy₂NLi) und anschließende Umsetzung mit Triallylchlorsilan (**94**) ergab in 71%iger Ausbeute 3-Methyl-2-(triallylsilyl)pent-4-enitril (**95**), welches dann durch eine doppelte rutheniumkatalysierte (Grubbs I, [Cl₂(PCy₃)₂Ru=CHPh]) Ringschlussmetathese in 83%iger Ausbeute zu 7-Methyl-5-silaspiro[4.5]deca-2,8-dien-6-carbonitril (**96**) umgesetzt wurde. Die weitere Umsetzung zum Zielprodukt **30b** war bislang erfolglos. Verbindung **94** wurde in einer Eintopfsynthese durch Reaktion von Tetrachlorsilan mit (2,4,6-Trimethoxyphenyl)lithium (TMOP-Li) in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA) und anschließende Umsetzung mit Allylmagnesiumbromid, gefolgt von einer selektiven Spaltung der TMOP-Schutzgruppe durch Chlorwasserstoff in Diethylether, in 85%iger Ausbeute dargestellt.^[68,69]

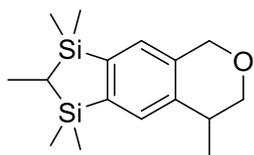
Verbindung **92** wurde als (*E*)/(*Z*)-Isomerenmischung und Verbindung **93** als racemische Mischung isoliert. Die Verbindungen **95** und **96** wurden als Mischungen der jeweiligen Diastereomere isoliert; das Verhältnis von (*R,R*)/(*S,S*) zu (*R,S*)/(*S,R*) ist in den entsprechenden Synthesevorschriften enthalten, eine Zuordnung der absoluten Stereokonfigurationen erfolgte nicht. Die Verbindungen **92–96** wurden mittels NMR-Spektroskopie (**92, 93**: ¹H-NMR; **94**: ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR; **95, 96**: ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N-, ²⁹Si-NMR) und Elementaranalyse (**94**: C, H; **95, 96**: C, H, N) charakterisiert.

8 Zusammenfassung

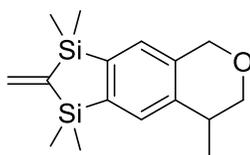
Aufbauend auf dem Konzept der C/Si-Bioisosterie beschreibt die vorliegende Arbeit die Synthese und Charakterisierung siliciumhaltiger Derivate der Riechstoffe Galaxolide, Lilial, Bourgeonal, 5,7,7-Trimethyl-4-methylenoctanal und α -Galbanone sowie Beiträge zur Synthese eines siliciumhaltigen Derivats von δ -Damascone. Basierend auf der C/Ge- und C/Sn-Bioisosterie wurden zudem die Germa- und Stanna-Analoga von Lilial und Bourgeonal synthetisiert. Die entsprechenden Zielverbindungen sowie alle isolierten Zwischenstufen wurden durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si , ^{119}Sn) und Elementaranalyse (C, H, N) charakterisiert. In einigen Fällen erfolgte zusätzlich eine Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse oder Infrarot-Spektroskopie.

Disila-galaxolide und Derivate

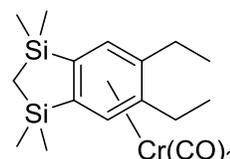
Disila-galaxolide ((*4RS,7SR*)-**8b**/*4RS,7RS*)-**8b**) und sein Methylen-Derivat *rac*-**13** wurden durch cobaltkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition, Heck-Kreuzkupplung und optionale Hydrierung synthetisiert. Durch die Verwendung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (**35**) als Auxiliar konnten die Diastereomere (*4RS,7SR*)-**8b** und (*4RS,7RS*)-**8b** über ihre Chrom-Komplexe *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III** und *rac*-**37-IV** chromatographisch getrennt und nach oxidativer Dekomplexierung isoliert werden. Die grundlegende Chemie dieser Chrom-Komplexe wurde anhand der Modellverbindung **32** erforscht. Zusätzlich wurden geeignete Bedingungen für eine effektive Dekomplexierung von **32** (\rightarrow **33**) ohne Si-C-Bindungsspaltung gefunden.



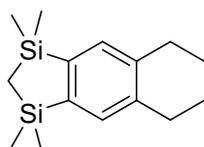
El = C: Galaxolide (**8a**)
El = Si: Disila-galaxolide (**8b**)



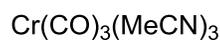
13



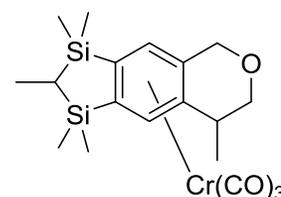
32



33

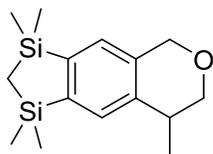
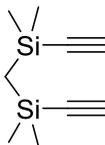
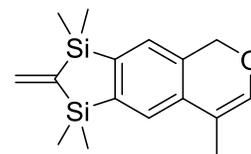
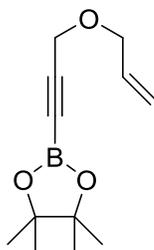
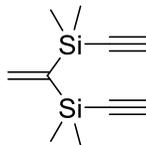
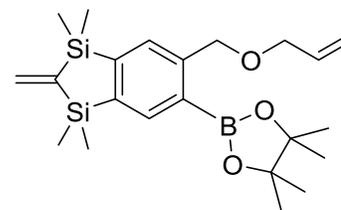
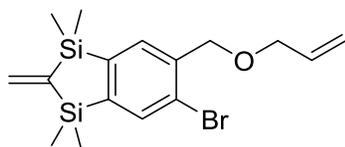
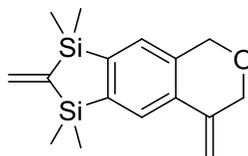
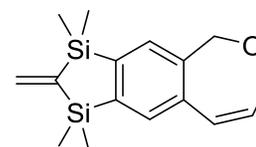


35



37-I, 37-II, 37-III, 37-IV

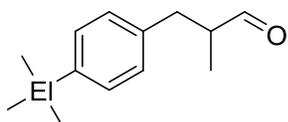
Im Zusammenhang mit den Synthesen von *(4RS,7SR)*-**8b**/*(4RS,7RS)*-**8b**, *rac*-**13** und **32** wurden auch die Zwischenstufen **34–36** und **40–45** dargestellt. Die Verbindungen *rac*-**14**, **32**, **33**, **36**, *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III**, **43** und **45** konnten zudem durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

**14****34****36****40****41****42****43****44****45**

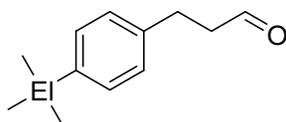
Die Verbindungen *(4RS,7SR)*-**8b**, *(4RS,7RS)*-**8b**, *rac*-**13**, *rac*-**14**, **36**, **44** und **45** wurden – einschließlich GC–Olfaktometrie der racemischen Verbindungen an chiraler stationärer Phase – hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht. Wie bei der Stammverbindung **8a** weist jeweils nur das *(4S)*-konfigurierte Enantiomer von *(4RS,7SR)*-**8b**, *(4RS,7RS)*-**8b**, *rac*-**13** und *rac*-**14** den typischen Moschus-Geruch auf. Die Schwellenwerte der Disila-Analoga *(4S,7R)*-**8b** und *(4S,7S)*-**8b** sind allerdings um eine Größenordnung höher als die der Kohlenstoff-Verbindungen **8a**. Die Einführung einer 7-Methylen-Gruppe in Disila-galaxolide (**8b** → **13**) führt zu einer signifikanten Verbesserung des Schwellenwerts, und das 7-*nor*-Derivat *rac*-**14** weist einen unerwartet niedrigen Schwellenwert auf. Die ungesättigten Verbindungen **36**, **44** und **45** besitzen sehr hohe Schwellenwerte und riechen demzufolge kaum oder gar nicht moschusartig. Durch Analyse der Struktur–Wirkungs-Beziehung dieser neuartigen siliciumhaltigen Galaxolide-Derivate wurde die hydrophobe Bindungstasche der zugehörigen Moschus-Rezeptoren detailliert charakterisiert.

Si/Ge/Sn-Bioisostere von Lilial und Bourgeonal

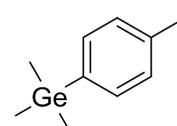
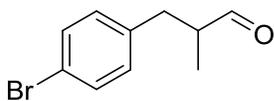
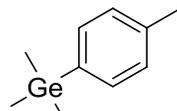
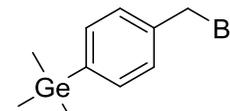
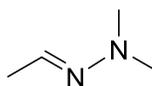
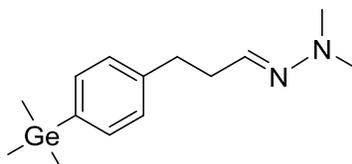
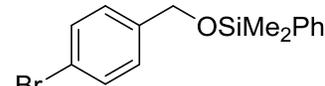
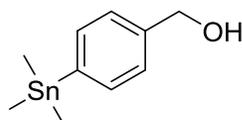
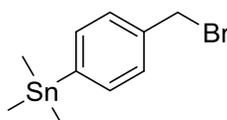
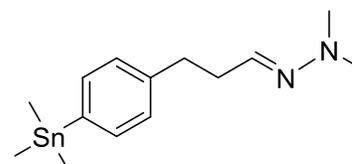
Die Si/Ge/Sn-Analoga der Maiglöckchen-Riechstoffe Lilial (*rac*-**15a**) (Verbindungen *rac*-**15b**, *rac*-**15c** und *rac*-**15d**) und Bourgeonal (**16a**) (Verbindungen **16b**, **16c** und **16d**) wurden über ihre jeweiligen Zwischenstufen **52**, *rac*-**53** und **54–61** dargestellt und hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht.



El = C: Lilial (**15a**)
 El = Si: Sila-lilial (**15b**)
 El = Ge: Germa-lilial (**15c**)
 El = Sn: Stanna-lilial (**15d**)



El = C: Bourgeonal (**16a**)
 El = Si: Sila-bourgeonal (**16b**)
 El = Ge: Germa-bourgeonal (**16c**)
 El = Sn: Stanna-bourgeonal (**16d**)

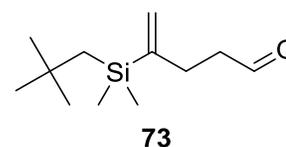
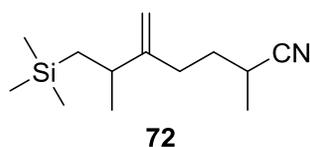
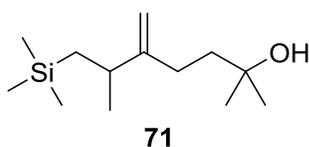
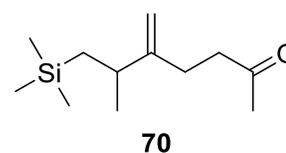
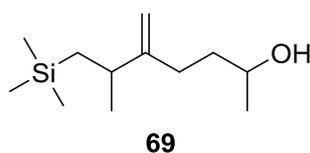
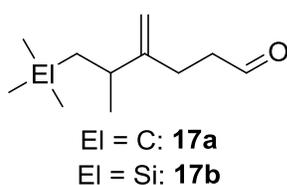
**52****53****54****55****56****57****58****59****60****61**

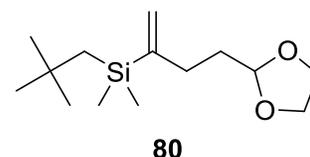
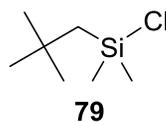
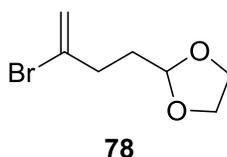
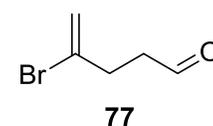
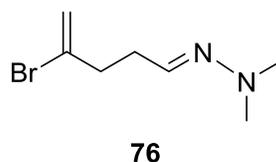
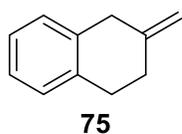
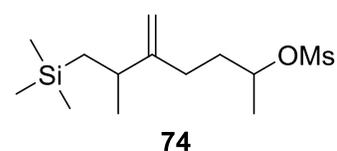
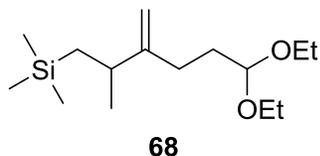
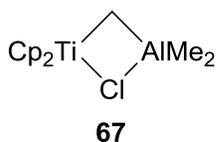
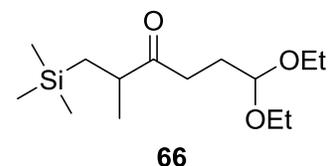
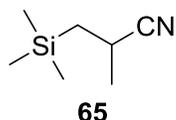
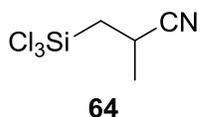
Während die Verbindungen *rac*-**15a–rac**-**15c** und **16a–16c** einen typischen Maiglöckchen-Geruch aufweisen, können die Zinn-Analoga *rac*-**15d** und **16d** trotz einiger blumiger Facetten eindeutig nicht mehr den Maiglöckchen-Riechstoffen zugeordnet werden. Bourgeonal (**16a**) hat den deutlichsten grün-aldehydigen und Germa-lilial (*rac*-**15c**) den ausgeprägtesten blumigen Charakter. Die Fettigkeit nimmt, unabhängig vom blumigen Charakter und der Maiglöckchen-Note, ebenso wie der Schwellenwert in beiden Serien gemäß $C < Si < Ge < Sn$ zu. Lilial (*rac*-**15a**) und Bourgeonal (**16a**) weisen die niedrigsten Schwellenwerte auf, zeigen also die beste

Performance. In Kooperation wurde zusätzlich die Aktivierbarkeit des rekombinanten hOR17-4-Rezeptors durch *rac*-**15a**–*rac*-**15d** und **16a**–**16d** untersucht. Bourgeonal (**16a**) zeigt das höchste Aktivierungspotential, während Lilial (*rac*-**15a**) und Sila-bourgeonal (**16b**) niedrigere Aktivierungspotentiale aufweisen. Sila-lilial (*rac*-**15b**), Germa-lilial (*rac*-**15c**) und Stanna-lilial (*rac*-**15d**) sowie Germa-bourgeonal (**16c**) und Stanna-bourgeonal (**16d**) aktivieren den heterolog exprimierten hOR17-4-Rezeptor im getesteten Konzentrationsbereich dagegen nicht. Basierend auf den Schwellenwerten, *in-vitro*-Untersuchungen und Computer-basierten Studien wurde eine QSAR-Analyse durchgeführt, um zwischen den verschiedenen Mechanismen der Riechstofferkennung zu unterscheiden. Es stellte sich heraus, dass die Riechstofferkennung von Bourgeonal (**16a**) und seinen Derivaten **16b**–**16d** durch hOR17-4 größtenteils auf der Erkennung durch Oberflächenkontakte (Schlüssel-Schloss-Prinzip) beruht. Der strategische C/Si-, C/Ge- und C/Sn-Austausch lieferte somit wichtige Beiträge zur Aufklärung des molekularen Mechanismus der Riechstofferkennung.

Acyclische siliciumhaltige Maiglöckchen-Riechstoffe

5-Methyl-4-methylen-6-(trimethylsilyl)hexanal (**17b**), ein Sila-Analogon des acyclischen Maiglöckchen-Riechstoffs 5,7,7-Trimethyl-4-methylenoctanal (**17a**), und die siliciumhaltigen Derivate **69**–**73** wurden über ihre Zwischenstufen und Reagenzien **64**–**68** und **74**–**80** dargestellt und hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht.

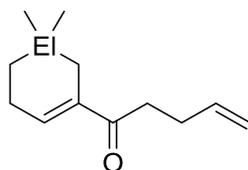




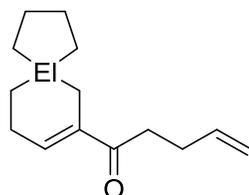
Nur das Sila-Analogon **17b** weist eine ähnliches Maiglöckchen-Profil wie die Leitverbindung **17a** auf, allerdings verdoppelt sich der Schwellenwert durch die Sila-Substitution nahezu. Zudem scheint eine aldehydische Carbonyl-Funktion die Grundvoraussetzung für den Maiglöckchen-Charakter dieser neuen Duftstoffklasse zu sein, da die Alkohole **69** und **71** und selbst das Keton **70** eher schwach und uncharakteristisch riechen. Eine Verlängerung der Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Einheit durch ein Kohlenstoff-Atom wie in Verbindung **72** führt fast zum kompletten Verlust des Geruchs. Erhöht man wie bei Verbindung **73** den sterischen Anspruch in der Nähe der Methylen-Gruppe, verschwindet auch hier der Maiglöckchen-Geruch von **17a** und **17b**. Das zeigt, dass die Abstände zwischen der hydrophoben Gruppe, der Methylen-Einheit und der osmophoren Gruppe (Wasserstoffbrücken-Akzeptor) äußerst wichtig sind.

Sila- α -galbanone und Derivate

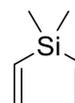
Sila- α -galbanone (**21b**) und 1-(5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on (**24b**), die Sila-Analoga der Galbanum-Riechstoffe α -Galbanone (**21a**) und 1-(Spiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on (**24a**), wurden über ihre Zwischenstufen **82–89** und **90b** dargestellt und hinsichtlich ihrer olfaktorischen Eigenschaften untersucht.



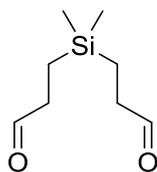
EI = C: α -Galbanone (**21a**)
EI = Si: Sila- α -galbanone (**21b**)



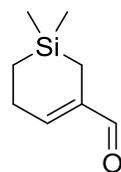
EI = C: **24a**
EI = Si: **24b**



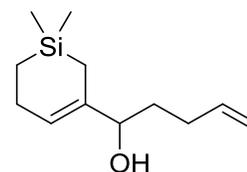
82



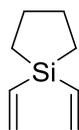
83



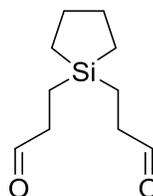
84



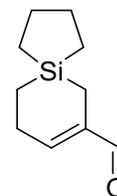
85



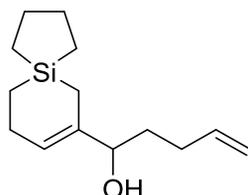
86



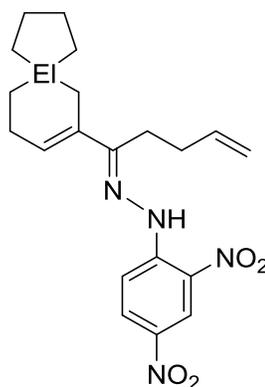
87



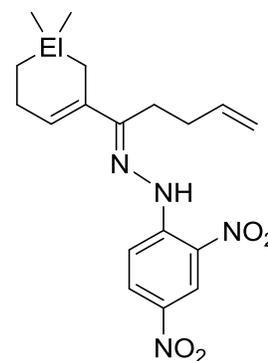
88



89



EI = C: **90a**
EI = Si: **90b**

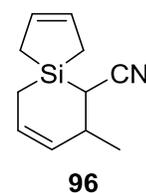
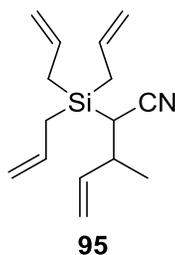
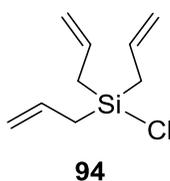
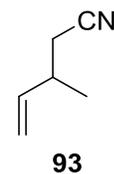
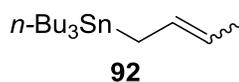
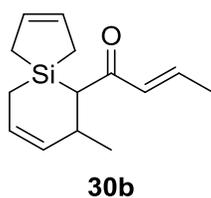


EI = C: **91a**
EI = Si: **91b**

Das 4-Silacyclohexen-Grundgerüst von **21b** und **24b** wurde jeweils durch eine Sequenz aus rhodiumkatalysierter Hydroformylierung und Aldolkondensation (**82** → **83** → **84** bzw. **86** → **87** → **88**) dargestellt. Mit diesem Schlüsselschritt wurde eine Methode entwickelt, mit der ausschließlich die bevorzugten α -Isomere **21b** und **24b** erhalten werden. Um näheres über die Strukturen der cyclischen und spirocyclischen Molekülgerüste der C/Si-Paare **21a/21b** und **24a/24b** zu erfahren, wurden diese in ihre jeweiligen kristallinen (2,4-Dinitrophenyl)hydrazone **90a**, **90b**, **91a** und **91b** überführt und dann durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert. Die Silicium-Verbindungen zeigen im Vergleich zu den Kohlenstoff-Verbindungen eine deutlich größere strukturelle Flexibilität und deutliche Unterschiede in Form und Größe, welche auch bei der Geruchswahrnehmung der Riechstoffe **21a/21b** und **24a/24b** eine Rolle spielen könnten. Die olfaktorische Charakterisierung dieser Verbindungen zeigt, dass sie alle grünfruchtige sowie Galbanum- und Ananas-Noten aufweisen, also olfaktorisch eng verwandt sind. Das Geruchsprofil verändert sich durch die Sila-Substitution kaum, aber die Schwellenwerte verändern sich teilweise dramatisch. Sila- α -galbanone (**21b**) ist fast dreimal schwächer als α -Galbanone (**21a**), und **24b** ist sogar 190-mal schwächer als **24a**. Da sich die Substantivität aber sowohl durch die Substitution der geminalen Methyl-Gruppen durch ein Ring-System (**21a** → **24a** und **21b** → **24b**) als auch durch den C/Si-Austausch (**21a** → **21b** und **24a** → **24b**) verbessert, könnten sich für die Silicium-Verbindung **24b** trotz ihres mäßigen Schwellenwerts Anwendungsmöglichkeiten im Bereich Waschmittel und Wäschepflege ergeben.

Beiträge zur Synthese eines siliciumhaltigen Derivats von δ -Damascone

Die Zielverbindung **30b** konnte nicht erfolgreich dargestellt werden. In diesem Zusammenhang wurden die Zwischenstufen **92–96** synthetisiert.



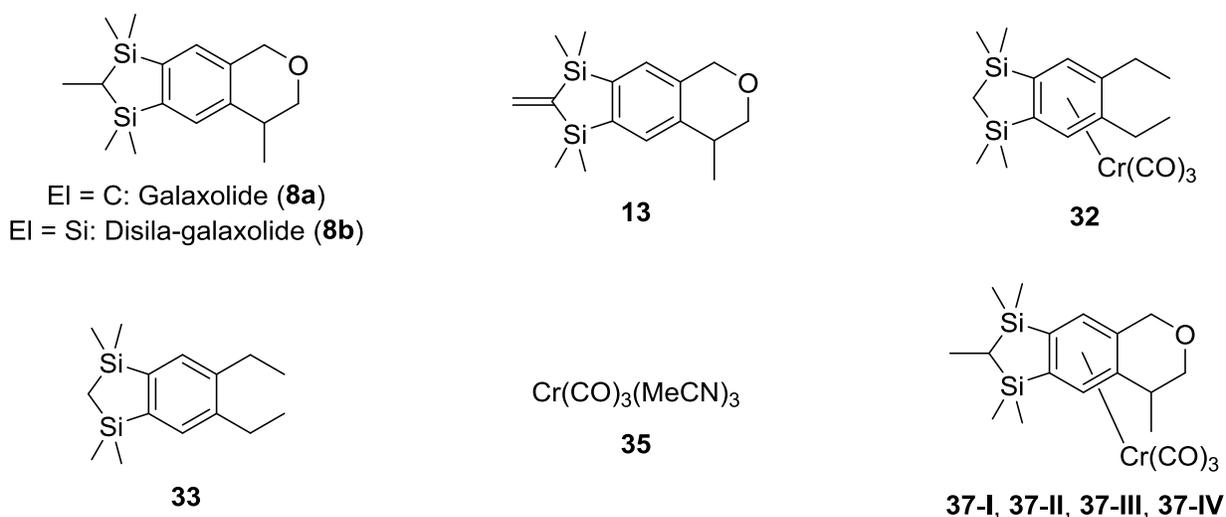
Das 5-Silaspiro[4.5]deca-2,8-dien-Grundgerüst konnte in effizienter Weise durch eine doppelte rutheniumkatalysierte Ringschlussmetathese aus dem Alkenylsilan **95** aufgebaut werden, wodurch das ökonomische Potential dieser Syntheseroute deutlich wurde.

9 Summary

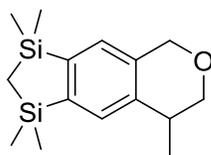
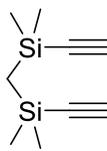
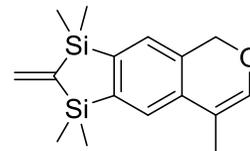
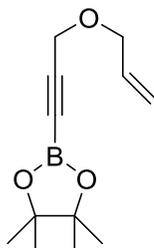
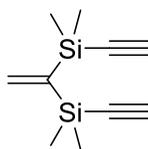
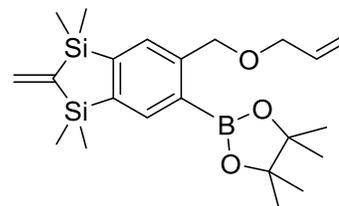
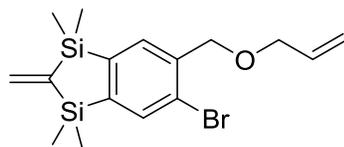
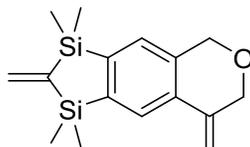
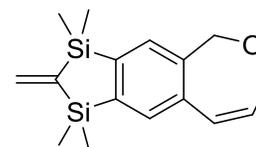
Based on the concept of the C/Si bioisosterism, this doctoral thesis describes the syntheses and characterization of silicon-containing derivatives of the odorants galaxolide, lilial, bourgeonal, 5,7,7-trimethyl-4-methyleneoctanal, and α -galbanone as well as precursors to the synthesis of a silicon-containing derivative of δ -damascone. Based on the C/Ge and C/Sn bioisosterism, the germanium and tin analogues of lilial and bourgeonal were also synthesized. The identity of the respective target compounds and their isolated precursors was established by NMR spectroscopic studies (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si , ^{119}Sn) and elemental analyses (C, H, N). In some cases, an additional characterization by single-crystal X-ray diffraction or infrared spectroscopy was undertaken.

Disila-galaxolide and derivatives

Disila-galaxolide ((*4RS,7SR*)-**8b**/*4RS,7RS*)-**8b**) and its methylene derivative *rac*-**13** were prepared by using a cobalt-catalyzed [2+2+2] cycloaddition, Heck cross-coupling reaction, and optional hydrogenation as the key steps. Employing $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ (**35**) as an auxiliary, the disila-galaxolide diastereomers (*4RS,7SR*)-**8b** and (*4RS,7RS*)-**8b** could be chromatographically separated through their tricarbonylchromium(0) complexes *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III**, and *rac*-**37-IV**, followed by oxidative decomplexation. The basic chemistry of these chromium complexes was investigated using the model compound **32**. In addition, suitable conditions for the effective decomplexation of **32** (\rightarrow **33**) were discovered (no Si–C bond cleavage).



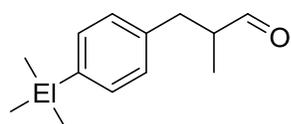
In context with the syntheses of $(4RS,7SR)$ -**8b**/ $(4RS,7RS)$ -**8b**, *rac*-**13**, and **32**, compounds **34–36** and **40–45** were synthesized. Compounds *rac*-**14**, **32**, **33**, **36**, *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III**, **43**, and **45** were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

**14****34****36****40****41****42****43****44****45**

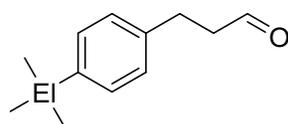
Compounds $(4RS,7SR)$ -**8b**, $(4RS,7RS)$ -**8b**, *rac*-**13**, *rac*-**14**, **36**, **44**, and **45** were characterized for their olfactory properties, including GC–olfactory studies of the racemic compounds on a chiral stationary phase. As for the parent galaxolide stereoisomers **8a**, only the $(4S)$ -configured enantiomers of $(4RS,7SR)$ -**8b**, $(4RS,7RS)$ -**8b**, *rac*-**13**, and *rac*-**14** exhibit the typical musk odor. The disila-analogues $(4S,7R)$ -**8b** and $(4S,7S)$ -**8b** were, however, about one order of magnitude less intense in terms of their odor threshold than their parent carbon compounds **8a**. The introduction of a 7-methylene group in disila-galaxolide (**8b** → **13**) improves the odor threshold significantly, and the 7-*nor* derivative exhibits a surprisingly low odor threshold. The unsaturated compounds **36**, **44**, and **45** exhibit very high odor thresholds and therefore have little or even no musky odor at all. With the novel silicon-containing galaxolide derivatives, the presumed hydrophobic bulk binding pocket of the corresponding musk receptor(s) could be characterized in detail.

Si/Ge/Sn bioisosters of lilial and bourgeonal

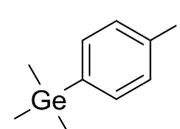
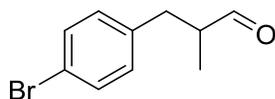
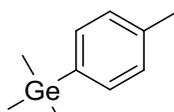
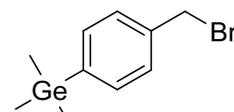
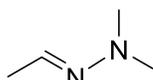
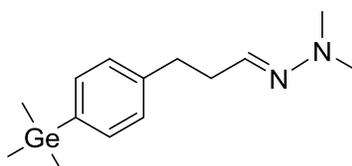
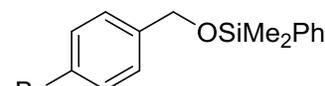
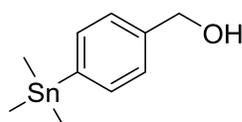
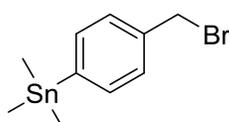
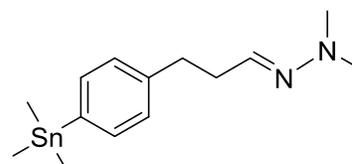
The Si/Ge/Sn analogues of the lily-of-the-valley odorants lilial (*rac*-**15a**) (compounds *rac*-**15b**, *rac*-**15c**, and *rac*-**15d**) and bourgeonal (**16a**) (compounds **16b**, **16c**, and **16d**) were prepared via their respective precursors **52**, *rac*-**53**, and **54–61** and then characterized for their olfactory properties.



EI = C: Lilial (**15a**)
 EI = Si: Sila-lilial (**15b**)
 EI = Ge: Germa-lilial (**15c**)
 EI = Sn: Stanna-lilial (**15d**)



EI = C: Bourgeonal (**16a**)
 EI = Si: Sila-bourgeonal (**16b**)
 EI = Ge: Germa-bourgeonal (**16c**)
 EI = Sn: Stanna-bourgeonal (**16d**)

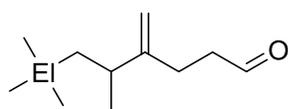
**52****53****54****55****56****57****58****59****60****61**

Compounds *rac*-**15a–rac**-**15c** and **16a–16c** possess a typical lily-of-the-valley odor, whereas the stanna-analogues *rac*-**15d** and **16d**, despite some floral aspects, clearly no longer belong to the lily-of-the-valley family. Bourgeonal (**16a**) possesses the most green-aldehydic and germa-lilial (*rac*-**15c**) the most pronounced floral character. The fattiness increases in both series according to C < Si < Ge < Sn, independently from the floral character and the lily-of-the-valley note. In terms of odor threshold, lilial (*rac*-**1a**) and bourgeonal (**2a**) display the lowest values, so show the best performance. In addition, the recombinant hOR17-4 activation by *rac*-**15a–rac**-**15d**

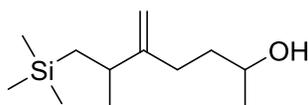
and **16a–16d** was analyzed in collaboration with academic partners. Bourgeonal (**2a**) showed the highest activation potency, whereas lilial (*rac*-**1a**) and sila-bourgeonal (**2b**) exhibited lower activation potencies. Sila-lilial (*rac*-**15b**), germa-lilial (*rac*-**15c**), and stanna-lilial (*rac*-**15d**) as well as germa-bourgeonal (**16c**) and stanna-bourgeonal (**16d**) did not activate the heterologously expressed hOR17-4 in the concentrations tested. A QSAR assay, based on the odor threshold determination, *in vitro* assays, and computational studies, was performed to differentiate between different mechanisms for odorant recognition. It could be demonstrated that recognition of bourgeonal (**16a**) and its derivatives **16b–16d** at hOR17-4 is mainly based on the molecular shape and electrostatics (lock and key model). The C/Si/Ge/Sn switch strategy used for the studies reported here revealed valuable insight into the mechanism of odorant recognition.

Acyclic silicon-containing lily-of-the-valley odorants

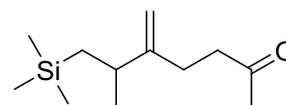
5-Methyl-4-methylene-6-(trimethylsilyl)hexanal (**17b**), a sila-analogue of the acyclic lily-of-the-valley odorant 5,7,7-trimethyl-4-methyleneoctanal (**17a**), and the silicon-containing derivatives **69–73** were prepared via their precursors and reagents **64–68** and **74–80** and then characterized for their olfactory properties.



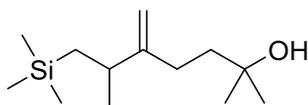
EI = C: **17a**
EI = Si: **17b**



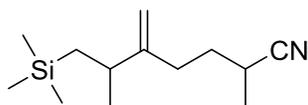
69



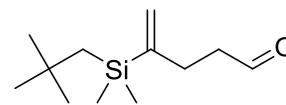
70



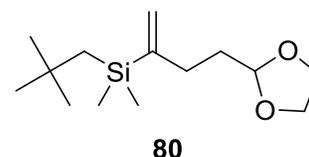
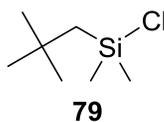
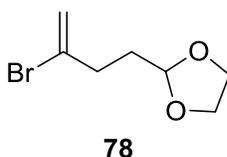
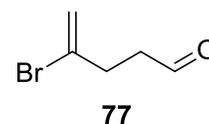
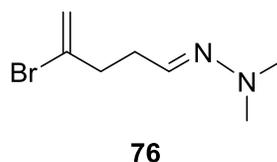
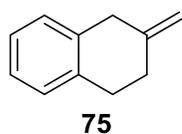
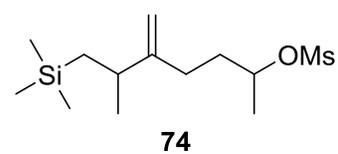
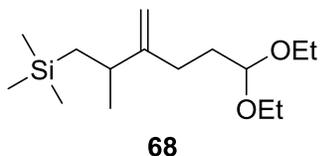
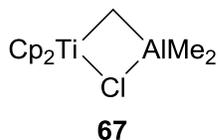
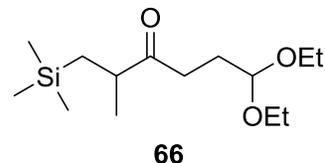
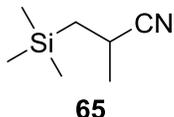
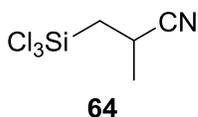
71



72



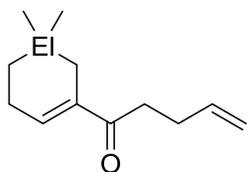
73



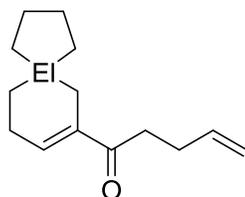
Only the sila-analogue **17b** possesses a similar lily-of-the-valley odor profile as observed for the lead structure **17a**; yet, the sila-substitution almost doubles the odor threshold value. Furthermore, a hydrogen-bond accepting aldehydic carbonyl function seems to be a prerequisite for the lily-of-the-valley odor character, since the alcohols **69** and **71** and even the ketone **70** smell weak and rather uncharacteristic. Extending the hydrogen-bond acceptor function by one carbon atom, as in compound **72**, leads to an almost total loss of odor. Increasing the steric bulk close to the essential methylene group, as in compound **73**, also makes the muguet character of **17a** and **17b** disappear. This shows that the distances between the hydrophobic bulk group, the methylene double-bond, and the osmophoric hydrogen-bond acceptor are of crucial importance.

Sila- α -galbanone and derivatives

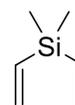
Sila- α -galbanone (**21b**) and 1-(5-silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-one (**24b**), the sila-analogues of the galbanum odorants α -galbanone (**21a**) and 1-(spiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-one (**24a**), were prepared via their precursors **82–89** and **90b** and then characterized for their olfactory properties.



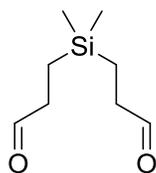
Et = C: α -Galbanone (**21a**)
Et = Si: Sila- α -galbanone (**21b**)



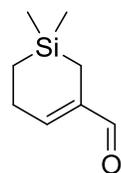
Et = C: **24a**
Et = Si: **24b**



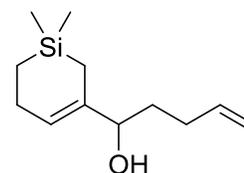
82



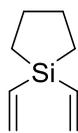
83



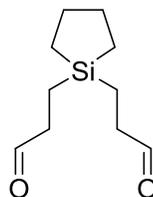
84



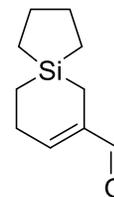
85



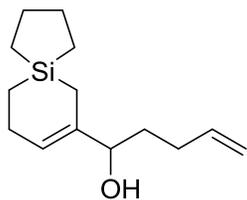
86



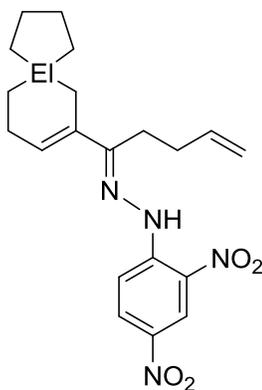
87



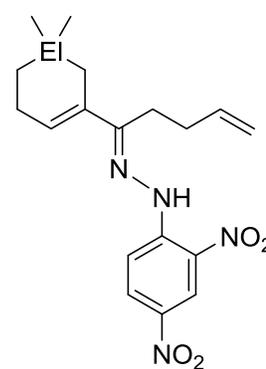
88



89



Et = C: **90a**
Et = Si: **90b**

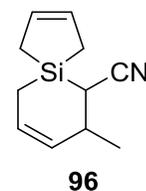
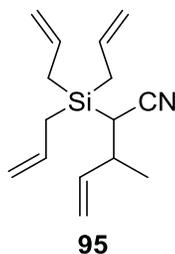
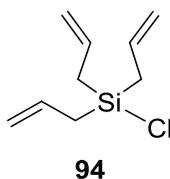
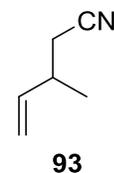
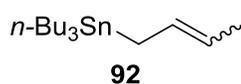
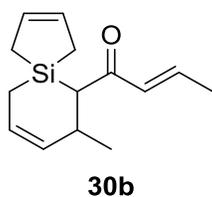


Et = C: **91a**
Et = Si: **91b**

The 4-silacyclohexene skeleton of **21b** and **24b** was built up by a sequence of hydroformylation and aldol condensation (**82** → **83** → **84** and **86** → **87** → **88**, respectively). With this key step, a synthetic method has been developed that leads exclusively to the desired α -isomers **21b** and **24b**. To get information about the structures of the cyclic and spirocyclic skeletons of the C/Si pairs **21a/21b** and **24a/24b**, they were transformed into the corresponding crystalline (2,4-dinitrophenyl)hydrazones **90a**, **90b**, **91a**, and **91b** and then structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. Compared to the carbon compounds, the silia analogues clearly display a greater structural flexibility, and striking differences in their shape and size are observed. This may also play a role in the odor perception of the odorants **21a/21b** and **24a/24b**. Olfactory characterization of these compounds show that they are olfactorily closely related, as all share green-fruity, galbanum, and pineapple notes. Upon sila-substitution, the odor profile does not change significantly, but the odor thresholds are changed significantly. Sila- α -galbanone (**21b**) is almost three times less intense than α -Galbanone (**21a**), and more noteworthy is that **24b** is 190 times weaker than **24a**. As the substantivity is enhanced upon substitution of the geminal methyl groups by a ring system (**21a** → **24a** and **21b** → **24b**) as well as upon the C/Si switch (**21a** → **21b** and **24a** → **24b**), an application of the silicon compound **24b** in the area of detergents and laundry care may result despite its modest odor threshold value.

Contributions towards the synthesis of a silicon-containing derivative of δ -damascone

The target derivative of δ -damascone, **30b**, could not be synthesized successfully. The precursors **92–96** were prepared in the course of synthetic efforts to prepare **30b**.



The 5-silaspiro[4.5]deca-2,8-dien skeleton was built up efficiently by a dual ruthenium-catalyzed ring-closing metathesis from the alkenylsilane **95**, which clearly demonstrates the economic potential of this synthetic route.

10 Experimenteller Teil

10.1 Arbeits- und Messtechnik

10.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Synthesen

Alle Synthesen mit luft- und/oder wasserempfindlichen Reagenzien wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Das verwendete Schutzgas wurde durch einen mit Silica-Gel und zwei mit Sicapent/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet und dadurch wasserfrei erhalten. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet, durch Destillation gereinigt und unter Stickstoff aufbewahrt. Die zur Extraktion und zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Die für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) verwendeten Lösungsmittel lagen in der Qualität „HPLC grade“ vor und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Das verwendete Wasser war entionisiert. Die verwendeten Trockenmittel Natriumsulfat und Magnesiumsulfat lagen in der der Qualität „reinst“ vor. Alle anderen kommerziellen Chemikalien besaßen, soweit nicht anders erwähnt, p.a.-Qualität und wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Filtrationen

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

Flash-Chromatographie

Druck 1.5 bar, Kieselgel (Merck 109385, 40–63 μm).

Präparative Flüssigkeitschromatographie (MPLC)

Druck 16 bar; Säulendimensionen 50 \times 2.5 cm; Kieselgel (YMC SL12S15, 15 μm); Detektor des Typs Knauer Variable Wavelength Monitor (die jeweilige Messwellenlänge ist in den entsprechenden Synthesevorschriften angegeben). Die Verbindungen *rac*-**13**, **17b**, **21b**, **24b** und **36/44/45** wurden im jeweiligen Laufmittel gelöst und über die Probenschleife auf die MPLC-Säule aufgetragen. Die Mischungen aus *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II**, *rac*-**37-III** und *rac*-**37-IV** wurden auf Kieselgel (YMC SL06S75, 75 μm) absorbiert und dann über eine zweite Säule (3 \times 1 cm) in der Probenschleife auf die MPLC-Säule aufgetragen.

Kugelrohrdestillationen

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

Zentrifugationen

Gerät des Typs Megafuge 1.0 der Firma Heraeus.

10.1.2 Messtechnik

Schmelzpunkte

Gerät des Typs Mettler Toledo DSC 823e.

NMR-Spektroskopie

Die für die NMR-Spektroskopie eingesetzten kommerziell erhältlichen deuterierten Lösungsmittel wurden aus abgeschmolzenen Ampullen ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in der Einheit [ppm] angegeben. Kopplungskontanten sind als absolute Werte angegeben.

¹H-NMR-Spektren: Geräte Avance 500 (500.1 MHz) und Avance DMX-600 (600.1 MHz; DCH-Kryo-Probenkopf, 5 mm) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆ (interner Standard C₆H₅, $\delta = 7.28$), CDCl₃ (interner Standard CHCl₃, $\delta = 7.24$), CD₂Cl₂ (interner Standard CHDCl₂, $\delta = 5.32$); Messtemperaturen ca. 23 °C (Avance 500) und 30 °C (Avance DMX-600). Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren wurde durch zweidimensionale Experimente (¹H, ¹H-COSY, ¹H, ¹H-EXSY/NOESY, ¹³C, ¹H-HMQC bzw. -HMBC, ¹⁵N, ¹H-HSQC bzw. -HMBC, ²⁹Si, ¹H-COSY) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten. Die Analyse der Spinsysteme erfolgte wenn notwendig mit Hilfe des Software-Pakets WIN-DAISY 4.05 der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH, es sei denn, die spektrale Auflösung (Linienbreite) erlaubte keine ausreichend genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten, die Resonanzsignale überlagerten zu stark oder das Software-Paket stieß an seine technischen Grenzen.^[70]

¹¹B-NMR-Spektren: Gerät Avance 500 (160.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆ (externer Standard BF₃·OEt₂, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Messungen wurden ¹H-breitbandentkoppelt durchgeführt.

¹³C-NMR-Spektren: Gerät Avance 500 (125.8 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆ (interner Standard C₆D₆, $\delta = 128.0$), CDCl₃ (interner Standard CDCl₃, $\delta = 77.0$), CD₂Cl₂ (interner Standard CD₂Cl₂, $\delta = 53.8$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Messungen wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch DEPT-135-Experimente und zweidimensionale Experimente (¹³C, ¹H-HMQC bzw. -HMBC) unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹⁵N-NMR-Spektren: Gerät Avance 500 (50.7 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆, CDCl₃, CD₂Cl₂ (externer Standard H₂NC(O)H (90% in [D₆]DMSO (v/v)), $\delta = -268.0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Alle ¹⁵N-NMR-Spektren wurden zweidimensional mit Hilfe von Inverskorrelation (¹⁵N, ¹H-HSQC bzw. -HMBC) aufgenommen.

²⁹Si-NMR-Spektren: Gerät Avance 500 (99.4 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: C₆D₆, CD₂Cl₂ (externer Standard Tetramethylsilan, $\delta = 0$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Messungen wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Zuordnungen wurden durch ²⁹Si, ¹H-Korrelationsexperimente unterstützt; die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren: Gerät Avance 500 (186.5 MHz) der Firma Bruker; Lösungsmittel und „Lock“-Substanz: CDCl₃, CD₂Cl₂ (externer Standard Tetramethylstannan (95% in C₆D₆ (v/v)), $\delta = -1.99$); Messtemperatur ca. 23 °C. Die Messungen wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

Infrarot-Spektroskopie

Spektrometer des Typs Nicolet 380 FT-IR ausgestattet mit einer Vorrichtung des Typs Smart iTR ATR der Firma Thermo Electron Corporation. Alle Verbindungen wurden als dünner Film vermessen.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

LC-Pumpe des Typs LaChrom L-7100 der Firma Merck Hitachi; Säule (25 cm, Innendurchmesser 400 nm, Kieselgel (YMC SL 12S052504QT, 5 μm)); Detektor des Typs L-4200 UV-VIS Detector der Firma Merck Hitachi.

Gaschromatographie

Gaschromatograph des Typs Varian 450-GC der Firma Varian Inc.; Säule (30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Filmdicke 0.25 μm) des Typs FactorFour VF-5ms der Firma Varian Inc.; Flussrate 1 ml min⁻¹; Injektor, Splitverhältnis 1:80, 220 °C; Trägergas He; Detektor des Typs Varian 320-MS der Firma Varian Inc.; Elektronenstoßionisation (EI-MS, 70 eV).

Elementaranalysen

Gerät EURO EA Elemental Analyzer der Firma Euro-Vector und Gerät VarioMirco der Firma Elementar Analysensysteme GmbH.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Von den Verbindungen *rac-14*, **32**, **33**, **36**, *rac-37-I*, *rac-37-II*, *rac-37-III*, **43**, **45**, **90a**, **90b**, **91a** und **91b** konnten die Strukturen im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden. Die Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Christian Burschka und Herrn Johannes A. Baus, Institut für Anorganische Chemie, Universität Würzburg, durchgeführt.

Die Einkristalle wurden in inertem Öl (Perfluoralkylether, ABCR) auf einen Glasfaden montiert und in den kalten Stickstoff-Strom des Diffraktometers gebracht. Die Messungen erfolgten an einem Diffraktometer des Typs Stoe-IPDS (*rac-14*, **32**, **33**, **36**, *rac-37-I*, *rac-37-II*, *rac-37-III*, **43**, **45**, **90b**; Graphit-monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) bzw. des Typs Kappa APEX II (**90a**, **91a**, **91b**; Montel-Spiegel, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Alle Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (Program SHELXS-97).^[71] Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert (SHELXL-97 oder SHELXL-2013).^[71] Alle Wasserstoff-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Bindungslängen und -winkel, die in den entsprechenden Kapiteln nicht diskutiert werden, liegen im erwarteten Bereich und zeigen keine Besonderheiten. Tabellen mit den kristallographischen Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen finden sich im Anhang A. CCDC-923763 (*rac-14*), CCDC-914549 (**32**), CCDC-914550 (**33**), CCDC-923764 (**36**), CCDC-

923765 (*rac*-**37-I**), CCDC-923766 (*rac*-**37-II**), CCDC-923767 (*rac*-**37-III**), CCDC-923768 (**43**) und CCDC-923769 (**45**) enthält die Strukturinformationen der bereits veröffentlichten Verbindungen. Diese Daten können vom Cambridge Crystallographic Data Centre unter www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif kostenlos erhalten werden. Die Abbildungen der Molekülstrukturen mit Angaben der vollständigen Nummerierungsschemata, die Tabellen mit den Atomkoordinaten und den äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern der Nichtwasserstoff-Atome und die Tabellen der Bindungslängen und -winkel der unveröffentlichten Verbindungen (**90a**, **90b**, **91a**, **91b**) finden sich im Anhang A.

10.2 Synthesen

(4RS,7SR)-7,8-Dihydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-6,8-disila-6H-cyclopenta[g]isochroman
 [(*4RS,7SR*)-Disila-galaxolide, (*4RS,7SR*)-**8b**] und (*4RS,7RS*)-7,8-Dihydro-4,6,6,7,8,8-hexa-
 methyl-6,8-disila-6H-cyclopenta[g]isochroman [(*4RS,7RS*)-Disila-galaxolide, (*4RS,7RS*)-**8b**]

Eine Mischung aus **36** (4.30 g, 15.0 mmol), Palladium/Kohle (400 mg, 10 Gew.-% Pd, 376 μmol Pd) und Methanol (170 ml) wurde 4 h bei 20 °C unter einer Wasserstoff-Atmosphäre gerührt, das resultierende Gemisch anschließend über Kieselgel (5 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (4:1 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (96:4 v/v)) gereinigt, um eine Mischung aus (*4RS,7SR*)-**8b** und (*4RS,7RS*)-**8b** (Verhältnis 10:7; 4.16 g, 14.3 mmol; 95% Ausbeute) als viskoses farbloses Öl zu erhalten. NMR-spektroskopische Daten: siehe die Daten der diastereomerenreinen Verbindungen (*4RS,7SR*)-**8b** und (*4RS,7RS*)-**8b**.

C ₁₆ H ₂₆ OSi ₂ (290.55)	Ber.	C 66.14	H 9.02
	Gef.	C 66.30	H 9.11

(4RS,7SR)-7,8-Dihydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-6,8-disila-6H-cyclopenta[g]isochroman
 [(*4RS,7SR*)-Disila-galaxolide, (*4RS,7SR*)-**8b**]

Methode A: Eine gekühlte (0 °C) Lösung von *rac*-**37-I** (240 mg, 563 μmol) in Aceton (5 ml) wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer gerührten Mischung aus Kaliumdichromat (215 mg, 731 μmol), Aceton (1.8 ml), Wasser (700 μl) und konzentrierter Schwefelsäure (225 μl) getropft (\rightarrow heftige Gasentwicklung) und die resultierende Mischung weitere 30 min bei 0 °C gerührt. *n*-Pentan (50 ml) und eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) wurden nacheinander zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (3 \times 25 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (25 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (96:4 v/v)) gereinigt, um (*4RS,7SR*)-**8b** (160 mg, 551 μmol ; 98% Ausbeute) als viskoses farbloses Öl zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.30 (q, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 1 H; SiCHCH₃), 0.34 (s, 3 H; SiCH₃), 0.37 (s, 3 H; SiCH₃), 0.40 (s, 3 H; SiCH₃), 0.43 (s, 3 H; SiCH₃), 1.25 (d, ³*J*(H,H) = 7.7 Hz, 3 H; SiCHCH₃), 1.30 (δ_X), 2.79 (δ_M), 3.65 (δ_A) und 3.85

(δ_B) (ABMX₃-System, $^2J(A,B) = 11.1$ Hz, $^3J(A,M) = 4.9$ Hz, $^3J(B,M) = 4.3$ Hz, $^3J(M,X) = 7.1$ Hz, 6 H; OCH_AH_BCH_MC(H_X)₃), 4.78 (δ_A) und 4.85 (δ_B) (AB-System, $^2J(A,B) = 15.0$ Hz, 2 H; OCH_AH_BC), 7.14–7.16 (m, 1 H; *H*-9), 7.52–7.55 (m, 1 H; *H*-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.8$ (SiCH₃), -2.7 (SiCH₃), -0.5 (SiCH₃), -0.4 (SiCH₃), 4.0 (SiCHCH₃), 8.6 (SiCHCH₃), 19.8 (CH₂CHCH₃), 32.6 (CH₂CHCH₃), 68.8 (OCH₂C), 71.5 (CH₂CHCH₃), 128.1 (*C*-9), 131.7 (*C*-5), 135.8 (*C*-9a), 140.0 (*C*-4a), 146.8 (*C*-5a), 147.5 (*C*-8a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 9.38$, 9.42. — Geruchsbeschreibung: Linearer Moschus-Geruch in Richtung Galaxolide (**8a**). — Schwellenwert: (4*RS*,7*SR*)-**8b** 12.3 ng l⁻¹ Luft, (4*S*,7*R*)-**8b** 6.2 ng l⁻¹ Luft, (4*R*,7*S*)-**8b** >100 ng l⁻¹ Luft.^[72]

C ₁₆ H ₂₆ OSi ₂ (290.55)	Ber.	C 66.14	H 9.02
	Gef.	C 66.12	H 8.97

Methode B: Eine gekühlte (0 °C) Lösung von *rac*-**37-II** (91 mg, 213 μmol) in Aceton (5 ml) wurde bei 0 °C innerhalb von 20 min zu einer gerührten Mischung aus Kaliumdichromat (82 mg, 279 μmol), Aceton (913 μl), Wasser (267 μl) und konzentrierter Schwefelsäure (86.0 μl) getropft (→ heftige Gasentwicklung) und die resultierende Mischung weitere 30 min bei 0 °C gerührt. *n*-Pentan (50 ml) und eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) wurden nacheinander zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (25 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (96:4 v/v)) gereinigt, um (4*RS*,7*SR*)-**8b** (57 mg, 196 μmol; 92% Ausbeute) als viskoses farbloses Öl zu erhalten. NMR-spektroskopische Daten, Geruchsbeschreibung und Schwellenwert: siehe Methode A.

C ₁₆ H ₂₆ OSi ₂ (290.55)	Ber.	C 66.14	H 9.02
	Gef.	C 66.43	H 9.13

(4*RS*,7*RS*)-7,8-Dihydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-6,8-disila-6H-cyclopenta[*g*]isochroman
[(4*RS*,7*RS*)-Disila-galaxolide, (4*RS*,7*RS*)-**8b**]

Methode A: Eine gekühlte (0 °C) Lösung von *rac*-**37-III** (131 mg, 307 μmol) in Aceton (5 ml) wurde bei 0 °C innerhalb von 20 min zu einer gerührten Mischung aus Kaliumdichromat (117 mg, 398 μmol), Aceton (1.3 ml), Wasser (383 μl) und konzentrierter Schwefelsäure (123 μl) getropft

(→ heftige Gasentwicklung) und die resultierende Mischung weitere 30 min bei 0 °C gerührt. *n*-Pentan (40 ml) und eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (40 ml) wurden nacheinander zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (3 × 25 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (25 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (96:4 v/v)) gereinigt, um (4*RS*,7*RS*)-**8b** (85 mg, 293 μmol; 95% Ausbeute) als viskoses farbloses Öl zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.29 (q, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 1 H; SiCHCH₃), 0.35 (s, 3 H; SiCH₃), 0.38 (s, 3 H; SiCH₃), 0.39 (s, 3 H; SiCH₃), 0.42 (s, 3 H; SiCH₃), 1.26 (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 3 H; SiCHCH₃), 1.31 (δ_X), 2.79 (δ_M), 3.65 (δ_A) und 3.85 (δ_B) (ABMX₃-System, ²*J*(A,B) = 11.1 Hz, ³*J*(A,M) = 4.8 Hz, ³*J*(B,M) = 4.2 Hz, ³*J*(M,X) = 7.1 Hz, 6 H; OCH_AH_BCH_MC(H_X)₃), 4.78 (δ_A) und 4.84 (δ_B) (AB-System, ²*J*(A,B) = 15.0 Hz, 2 H; OCH_AH_BC), 7.13–7.15 (m, 1 H; *H*-9), 7.50–7.52 (m, 1 H; *H*-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.7 (SiCH₃), -2.6 (SiCH₃), -0.5 (2 C; SiCH₃), 4.0 (SiCHCH₃), 8.6 (SiCHCH₃), 19.9 (CH₂CHCH₃), 32.6 (CH₂CHCH₃), 68.8 (OCH₂C), 71.5 (CH₂CHCH₃), 128.7 (C-9), 131.8 (C-5), 135.8 (C-9a), 140.0 (C-4a), 146.8 (C-5a), 147.5 (C-8a). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 9.28, 9.35. — Geruchsbeschreibung: Linearer Moschus-Geruch in Richtung Galaxolide (**8a**). — Schwellenwert: (4*RS*,7*RS*)-**8b** 12.3 ng l⁻¹ Luft, (4*S*,7*S*)-**8b** 6.2 ng l⁻¹ Luft, (4*R*,7*R*)-**8b** >100 ng l⁻¹ Luft.^[72]

C ₁₆ H ₂₆ OSi ₂ (290.55)	Ber.	C 66.14	H 9.02
	Gef.	C 66.12	H 8.97

Methode B: Eine gekühlte (0 °C) Lösung von *rac*-**37-IV** (73 mg, 171 μmol) in Aceton (5 ml) wurde bei 0 °C innerhalb von 20 min zu einer gerührten Mischung aus Kaliumdichromat (65 mg, 221 μmol), Aceton (550 μl), Wasser (212 μl) und konzentrierter Schwefelsäure (77.0 μl) getropft (→ heftige Gasentwicklung) und die resultierende Mischung weitere 20 min bei 0 °C gerührt. *n*-Pentan (30 ml) und eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (40 ml) wurden nacheinander zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (3 × 25 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (20 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens

n-Pentan/Diethylether (96:4 v/v)) gereinigt, um (4*RS*,7*RS*)-**8b** (49 mg, 169 μ mol; 99% Ausbeute) als viskoses farbloses Öl zu erhalten. NMR-spektroskopische Daten, Geruchsbeschreibung und Schwellenwert: siehe Methode A.

C ₁₆ H ₂₆ OSi ₂ (290.6)	Ber.	C 66.14	H 9.02
	Gef.	C 66.08	H 9.14

rac-7,8-Dihydro-4,6,6,8,8-pentamethyl-7-methylen-6,8-disila-6H-cyclopenta[*g*]isochroman
(*rac*-**13**)

Eine Lösung von **44** (940 mg, 3.28 mmol) und Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I) (152 mg, 164 μ mol) in frisch entgastem Dichlormethan (25 ml) wurde ca. 4 h bei 0 °C unter einer Wasserstoff-Atmosphäre gerührt. Die Hydrierung wurde gaschromatographisch verfolgt und bei 86% Umsatz abgebrochen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v)) gereinigt, um eine Mischung aus hauptsächlich (4*RS*,7*SR*)-**8b**, (4*RS*,7*RS*)-**8b**, *rac*-**13** und **44** zu erhalten. Die Verbindungen (4*RS*,7*SR*)-**8b**, (4*RS*,7*RS*)-**8b** und *rac*-**13** wurden von **44** durch MPLC an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (99.5:0.5 v/v), Flussrate 47 ml min⁻¹, Detektion 230 nm) in vier Portionen zu je 223 mg getrennt, um eine Mischung aus (4*RS*,7*SR*)-**8b**, (4*RS*,7*RS*)-**8b** und *rac*-**13** zu erhalten. Verbindung *rac*-**13** wurde von (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** durch MPLC an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Aceton (99.5:0.5 v/v), Flussrate 53 ml min⁻¹, Detektion 230 nm) in 55 Portionen zu je 10 mg getrennt, um *rac*-**13** (172 mg, 596 μ mol; 18% Ausbeute) als hochviskoses farbloses Öl zu erhalten, welches bei 20 °C zu einem farblosen wachsartigen Feststoff erstarrte. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.43 (s, 3 H; SiCH₃), 0.44 (s, 3 H; SiCH₃), 0.46 (s, 3 H; SiCH₃), 0.47 (s, 3 H; SiCH₃), 1.31 (δ_X), 2.79 (δ_M), 3.66 (δ_A) und 3.85 (δ_B) (ABMX₃-System, ²*J*(A,B) = 11.1 Hz, ³*J*(A,M) = 4.8 Hz, ³*J*(B,M) = 4.2 Hz, ³*J*(M,X) = 7.1 Hz, 6 H; OCH_AH_BCH_MC(H_X)₃), 4.77 (δ_A) und 4.84 (δ_B) (AB-System, ²*J*(A,B) = 15.1 Hz, 2 H; OCH_AH_BC), 6.67 (s, 2 H; SiC=CH₂), 7.17 (s, 1 H; *H*-9), 7.55 (s, 1 H; *H*-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -0.83 (SiCH₃), -0.81 (SiCH₃), -0.76 (SiCH₃), -0.7 (SiCH₃), 19.9 (CH₂CHCH₃), 32.6 (CH₂CHCH₃), 68.8 (OCH₂C), 71.4 (CH₂CHCH₃), 128.7 (C-9), 132.2 (C-5), 136.0 (C-9a), 140.0 (SiC=CH₂), 140.2 (C-4a), 146.6 (C-5a), 147.3 (C-8a), 153.8 (SiC=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -4.7, -4.6. — Geruchsbeschreibung: Linearer moschusartiger und pudriger Geruch in Richtung Tonalide/Fixolide (**7**) mit leicht grünen Facetten. — Schwellenwert: *rac*-**13** 7.07 ng l⁻¹ Luft, (*S*)-**13** 3.5 ng l⁻¹ Luft, (*R*)-**13** >100 ng l⁻¹ Luft.^[72]

C ₁₆ H ₂₄ OSi ₂ (288.54)	Ber.	C 66.60	H 8.38
	Gef.	C 66.68	H 8.52

rac-7,8-Dihydro-4,6,6,8,8-pentamethyl-6,8-disila-6H-cyclopenta[*g*]isochroman (*rac*-**14**)

Die Synthese wurde gemäß Lit. [10s,42] von Dr. J. B. Bauer (geb. Nätscher) durchgeführt. Verbindung *rac*-**14** wurde zusätzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, durch Dynamische Differenzkalorimetrie, durch Analyse der Spinsysteme mit Hilfe des Softwarepakets WIN-DAISY 4.05^[70] und durch GC-Olfaktometrie an chiraler stationärer Phase charakterisiert. ¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopische Daten und Elementaranalyse: siehe Lit. [10s,42]. Smp. 63 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.07 (s, 2 H; SiCH₂), 0.405 (s, 3 H; SiCH₃), 0.412 (s, 3 H; SiCH₃), 0.44 (s, 3 H; SiCH₃), 0.45 (s, 3 H; SiCH₃), 1.31 (δ_X), 2.79 (δ_M), 3.65 (δ_A) und 3.85 (δ_B) (ABMX₃-System, ²J(A,B) = 11.1 Hz, ³J(A,M) = 4.8 Hz, ³J(B,M) = 4.3 Hz, ³J(M,X) = 7.1 Hz, 6 H; OCH_AH_BCH_MC(H_X)₃), 4.78 (δ_A) und 4.85 (δ_B) (AB-System, ²J(A,B) = 15.0 Hz, 2 H; OCH_AH_BC), 7.15 (s, 1 H; *H*-9), 7.52 (s, 1 H; *H*-5). — Geruchsbeschreibung: Moschusartiger, trocken-pudriger Geruch in Richtung Galaxolide (**8a**) mit metallischen und ambraartigen Facetten. — Schwellenwert: *rac*-**14** 14.4 ng l⁻¹ Luft, (*S*)-**14** 7.2 ng l⁻¹ Luft, (*R*)-**14** >100 ng l⁻¹ Luft.^[72]

rac-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylpropanal (*Lilial*, *rac*-**15a**)

Diese Verbindung wurde von der Givaudan Schweiz AG erhalten und gereinigt. FT-IR: 1100 cm⁻¹ (symmetrische C–Methyl-Schaukelschwingung). — Geruchsbeschreibung: Typische intensive und diffusive Aldehyd-Note nach Maiglöckchen und Lindenblüten, mild blumig und natürlich. — Schwellenwert: 0.10 ng l⁻¹ Luft.

rac-2-Methyl-3-[4-(trimethylsilyl)phenyl]propanal (*Sila-lilial*, *rac*-**15b**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [10j] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. — FT-IR: 840 cm⁻¹ (symmetrische Si–Methyl-Schaukelschwingung). — Geruchsbeschreibung: Ähnlich wie *Lilial* (*rac*-**15a**), typisch aldehydiger Maiglöckchen-Duft, etwas rosiger und fettiger als *Lilial*, mit zusätzlichem leichtem Gewürzeinschlag, auch weniger frisch, spritzig und wässrig als *Lilial*. — Schwellenwert: 3.30 ng l⁻¹ Luft.

rac-2-Methyl-3-[4-(trimethylgermyl)phenyl]propanal (*Germa-lilial*, *rac-15c*)

Palladium(II)acetat (175 mg, 779 μmol) wurde bei 20 °C in einer Portion zu einer Mischung aus **52** (5.00 g, 15.6 mmol), 2-Methylprop-2-en-1-ol (1.35 g, 18.7 mmol) und Triethylamin (1.89 g, 18.7 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 17 h bei 85–90 °C gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 20 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurden Wasser (50 ml) und Diethylether (100 ml) zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (3 \times 50 ml) extrahiert und verworfen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 105 °C, 0.2 mbar) gereinigt, um *rac*-**15c** (2.80 g, 10.6 mmol; 68% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.36 (s, 9 H; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 1.08 (δ_A), 2.58 (δ_C), 2.66 (δ_E), 3.06 (δ_H), 7.15 ($\delta_{RR'}$), 7.39 ($\delta_{TT'}$) und 9.71 (δ_X) ($A_3\text{CEHRR} \text{TT}'\text{X}$ -System, $^2J(\text{C,H}) = 13.9$ Hz, $^3J(\text{A,E}) = 7.1$ Hz, $^3J(\text{C,E}) = 8.3$ Hz, $^3J(\text{E,H}) = 6.2$ Hz, $^3J(\text{E,X}) = 1.5$ Hz, $^3J(\text{R,T}) = ^3J(\text{R}',\text{T}') = 7.5$ Hz, $^4J(\text{C,R}) = ^4J(\text{C,R}') = 0.5$ Hz, $^4J(\text{H,R}) = ^4J(\text{H,R}') = 0.7$ Hz, $^4J(\text{R,R}') = 1.8$ Hz, $^4J(\text{T,T}') = 1.4$ Hz, $^5J(\text{C,T}) = ^5J(\text{C,T}') = 0.4$ Hz, $^5J(\text{H,T}) = ^5J(\text{H,T}') = 0.3$ Hz, $^5J(\text{R,T}') = ^5J(\text{R}',\text{T}) = 0.6$ Hz, 11 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_\text{C}\text{H}_\text{H}\text{CH}_\text{E}\text{C}(\text{H}_\text{A})_3\text{CH}_\text{X}\text{O}$ ($H\text{-}2_\text{R}/H\text{-}6_\text{R}'$ und $H\text{-}3_\text{T}/H\text{-}5_\text{T}'$, C_6H_4)). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = -1.8 ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 13.3 (CHCH_3), 36.6 (CH_2), 48.0 (CHCH_3), 128.6 ($\text{C-}2$ und $\text{C-}6$, C_6H_4), 133.1 ($\text{C-}3$ und $\text{C-}5$, C_6H_4), 138.8 ($\text{C-}1$, C_6H_4), 140.3 ($\text{C-}4$, C_6H_4), 204.4 (CHO). — FT-IR: 823 cm^{-1} (symmetrische Ge-Methyl-Schaukelschwingung). — Geruchsbeschreibung: Blumiger, aldehydiger, fettiger Geruch mit Silvial-Anklang und tonartigen Nuancen. — Schwellenwert: 11.8 ng l^{-1} Luft.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{GeO}$ (264.91)	Ber.	C 58.94	H 7.61
	Gef.	C 59.20	H 7.69

rac-2-Methyl-3-[4-(trimethylstannyl)phenyl]propanal (*Stanna-lilial*, *rac-15d*)

Verbindung *rac*-**53** (3.40 g, 15.0 mmol) wurde bei -78 °C innerhalb von 5 min zu einer gerührten Lösung von Lithiumdimethylamid (764 mg, 15.0 mmol) in Tetrahydrofuran (40 ml) getropft und die resultierende Mischung 20 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (19.6 ml, 31.4 mmol *t*-BuLi) bei -78 °C innerhalb von 10 min zugetropft und die resultierende Mischung 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Eine Lösung von Chlortrimethylstannan (17.9 g, 89.8 mmol) in Tetrahydrofuran (40 ml) wurde dann bei -78 °C

innerhalb von 10 min zugetropft und die resultierende Mischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Wasser (100 ml) und Diethylether (100 ml) wurden zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 105 °C, 0.08 mbar) gereinigt, um *rac*-**15d** (2.40 g, 7.72 mmol; 51% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.26 (s, 9 H; Sn(CH₃)₃), 1.08 (δ_A), 2.57 (δ_C), 2.66 (δ_E), 3.06 (δ_H), 7.14 (δ_{RR'}), 7.41 (δ_{TT'}) und 9.71 (δ_X) (A₃CEHRR'TT'X-System, ²J(C,H) = 14.0 Hz, ³J(A,E) = 7.1 Hz, ³J(C,E) = 8.4 Hz, ³J(E,H) = 6.3 Hz, ³J(E,X) = 1.5 Hz, ³J(R,T) = ³J(R',T') = 7.3 Hz, ⁴J(C,R) = ⁴J(C,R') = 0.5 Hz, ⁴J(H,R) = ⁴J(H,R') = 0.7 Hz, ⁴J(R,R') = 1.9 Hz, ⁴J(T,T') = 1.3 Hz, ⁵J(C,T) = ⁵J(C,T') = 0.4 Hz, ⁵J(H,T) = ⁵J(H,T') = 0.3 Hz, ⁵J(R,T') = ⁵J(R',T) = 0.7 Hz, 11 H; C₆H₄CHcH_HCH_EC(H_A)₃CH_XO (*H*-2_R/*H*-6_{R'} und *H*-3_T/*H*-5_{T'}, C₆H₄). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -9.6 (Sn(CH₃)₃), 13.3 (CHCH₃), 36.6 (CH₂), 48.0 (CHCH₃), 128.8 (C-2 und C-6, C₆H₄), 136.0 (C-3 und C-5, C₆H₄), 138.8 (C-1, C₆H₄), 139.8 (C-4, C₆H₄), 204.4 (CHO). — ¹¹⁹Sn-NMR (186.5 MHz, CDCl₃): δ = -28.0. — FT-IR: 776 cm⁻¹ (symmetrische Sn-Methyl-Schaukelschwingung). — Geruchsbeschreibung: Blumig ölig-fettiger Geruch mit würzigen Facetten in Richtung Kreuzkümmel und einigen Lilial-Aspekten. — Schwellenwert: 10.6 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₃ H ₂₀ OSn (311.01)	Ber.	C 50.20	H 6.48
	Gef.	C 50.24	H 6.50

3-(4-(tert-Butylphenyl)propanal (*Bourgeonal*, **16a**))

Diese Verbindung wurde von der Givaudan Schweiz AG erhalten und gereinigt. FT-IR: 1109 cm⁻¹ (symmetrische C-Methyl-Schaukelschwingung). — Geruchsbeschreibung: Intensiver und diffusiver wässrig-blumiger Maiglöckchen-Duft mit grün-aldehydigem Charakter und einem Anklang an Melonen und Hyazinthen. — Schwellenwert: 0.16 ng l⁻¹ Luft.

3-[4-(Trimethylsilyl)phenyl]propanal (*Sila-bourgeonal*, **16b**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [10j] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein. — FT-IR: 840 cm⁻¹

(symmetrische Si–Methyl-Schaukelschwingung). — Geruchsbeschreibung: Blumig, grün-aldehydige, frisch-wässrige Maiglöckchen-Note, die weicher und weniger grün-aldehydig als die von Bourgeonal (**16a**) wirkt und in ihrer Blumigkeit zwischen der von Lilial (*rac*-**15a**) und Bourgeonal liegt. — Schwellenwert: 0.55 ng l⁻¹ Luft.

3-[4-(Trimethylgermyl)phenyl]propanal (Germa-bourgeonal, 16c)

Verbindung **57** (2.65 g, 9.05 mmol) wurde bei 20 °C in einer Portion zu einer gerührten Mischung aus Eisen(II)sulfat-Heptahydrat (1.33 g, 4.78 mmol), Trichlormethan (50 ml) und Wasser (2 ml) gegeben. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von konzentrierter Essigsäure auf 4.5 eingestellt und die resultierende Mischung 14 d bei 20 °C kräftig gerührt, bis das Edukt vollständig abreagiert war. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Trichlormethan (3 × 40 ml) extrahiert und verworfen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, 0.5 mbar) gereinigt, um **16c** (1.37 g, 5.46 mmol; 60% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 (s, 9 H; Ge(CH₃)₃), 2.77 (δ_{AA'}), 2.94 (δ_{DD'}), 7.18 (δ_{RR'}), 7.40 (δ_{TT'}) und 9.81 (δ_X) (AA'DD'TT'X-System, ²J(A,A') = 12.5 Hz, ²J(D,D') = 15.8 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 8.8 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 6.4 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X) = 1.4 Hz, ³J(R,T) = ³J(R',T') = 7.5 Hz, ⁴J(D,R) = ⁴J(D,R') = ⁴J(D',R) = ⁴J(D',R') = 0.6 Hz, ⁴J(R,R') = 1.9 Hz, ⁴J(T,T') = 1.4 Hz, ⁵J(D,T) = ⁵J(D,T') = ⁵J(D',T) = ⁵J(D',T') = 0.4 Hz, ⁵J(R,T') = ⁵J(R',T) = 0.6 Hz, 9 H; C₆H₄CH_DH_D·CH_AH_A·CH_MO (*H*-2_R/*H*-6_{R'} und *H*-3_T/*H*-5_{T'}, C₆H₄). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -1.8 (Ge(CH₃)₃), 28.0 (CCH₂), 45.2 (CH₂CHO), 127.9 (C-2 und C-6, C₆H₄), 133.2 (C-3 und C-5, C₆H₄), 140.2 (C-4, C₆H₄), 140.3 (C-1, C₆H₄), 201.6 (CHO). — FT-IR: 820 cm⁻¹ (symmetrische Ge–Methyl-Schaukelschwingung). — Geruchsbeschreibung: Natürlich blumig-grüner Maiglöckchen-Geruch in Richtung Lilial (*rac*-**15a**) mit Flieder-Facetten und Heliotropin-Anklang. — Schwellenwert: 1.05 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₂ H ₁₈ GeO (250.88)	Ber.	C 57.45	H 7.23
	Gef.	C 57.49	H 7.27

3-[4-(Trimethylstannyl)phenyl]propanal (Stanna-bourgeonal, 16d)

Verbindung **61** (1.33 g, 3.92 mmol) wurde bei 20 °C in einer Portion zu einer gerührten Mischung aus Eisen(II)sulfat-Heptahydrat (585 mg, 2.10 mmol), Trichlormethan (30 ml) und Wasser (1.5 ml) gegeben. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von konzentrierter Essigsäure auf 4.5 eingestellt und die resultierende Mischung 5.5 Monate bei 20 °C kräftig gerührt, bis das Edukt vollständig abreagiert war. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Trichlormethan (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (5:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 125 °C, 0.3 mbar) gereinigt, um **16d** (700 mg, 2.36 mmol; 60% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.27 (s, 9 H; Sn(CH₃)₃), 2.75 (δ_{AA'}), 2.91 (δ_{DD'}), 7.18 (δ_{RR'}), 7.42 (δ_{TT'}) und 9.79 (δ_X) (AA'DD'RR'TT'X-System, ²J(A,A') = 13.0 Hz, ²J(D,D') = 16.3 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 8.6 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 6.5 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X) = 1.4 Hz, ³J(R,T) = ³J(R',T') = 7.4 Hz, ⁴J(D,R) = ⁴J(D,R') = ⁴J(D',R) = ⁴J(D',R') = 0.9 Hz, ⁴J(R,R') = 1.9 Hz, ⁴J(T,T') = 1.4 Hz, ⁵J(D,T) = ⁵J(D,T') = ⁵J(D',T) = ⁵J(D',T') = 0.5 Hz, ⁵J(R,T') = ⁵J(R',T) = 0.7 Hz, 9 H; C₆H₄CH_DH_D·CH_AH_A·CH_MO (*H*-2_R/*H*-6_{R'} und *H*-3_T/*H*-5_{T'}, C₆H₄). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.6 (Sn(CH₃)₃), 28.4 (CCH₂), 45.6 (CH₂CHO), 128.4 (C-2 und C-6, C₆H₄), 136.4 (C-3 und C-5, C₆H₄), 140.0 (C-4, C₆H₄), 141.0 (C-1, C₆H₄), 201.9 (CHO). — ¹¹⁹Sn-NMR (186.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -28.1. — FT-IR: 776 cm⁻¹ (symmetrische Sn-Methyl-Schaukel-schwingung). — Geruchsbeschreibung: Fettiger, blumiger, leicht grüner Geruch mit Anisaspekt und leicht balsamischen Facetten. — Schwellenwert: 1.99 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₂ H ₁₈ OSn (296.98)	Ber.	C 48.53	H 6.11
	Gef.	C 48.65	H 6.21

5-Methyl-4-methylen-6-(trimethylsilyl)hexanal (17b)

Eine Mischung aus Trifluoressigsäure (10 ml) und Wasser (15 ml) wurde bei 0 °C in einer Portion zu einer gerührten Lösung von **68** (2.00 g, 7.34 mmol) in Trichlormethan (60 ml) gegeben und die resultierende Mischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Wasser (200 ml) wurde zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Trichlormethan (3 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (80 ml) gewaschen und dann über

wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch MPLC an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (96:4 v/v), Flussrate 72 ml min⁻¹, Detektion 280 nm) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 70 °C, 0.6 mbar) gereinigt, um **17b** (1.10 g, 5.54 mmol; 75% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (600.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.61 (δ_A), 0.82 (δ_B), 1.09 (δ_E), 2.1553 (δ_K), 2.1554 (δ_L), 2.20 (δ_M), 2.21 (δ_N), 2.34 (δ_R), 4.60 (δ_U), 4.91 (δ_V) und 9.45 (δ_Z) (ABE₃KLMNRUVZ-System, ²J(A,B) = 14.7 Hz, ²J(K,L) = 18.0 Hz, ²J(M,N) = 18.0 Hz, ²J(U,V) = 1.1 Hz, ³J(A,R) = 8.1 Hz, ³J(B,R) = 6.5 Hz, ³J(E,R) = 6.8 Hz, ³J(K,M) = 8.2 Hz, ³J(K,N) = 3.9 Hz, ³J(K,Z) = 1.9 Hz, ³J(L,M) = 7.9 Hz, ³J(L,N) = 11.2 Hz, ³J(L,Z) = 1.2 Hz, ⁴J(M,U) = 1.7 Hz, ⁴J(M,V) = 1.0 Hz, ⁴J(N,U) = 1.5 Hz, ⁴J(N,V) = 1.0 Hz, ⁴J(R,V) = 0.8 Hz, 13 H; CH_AH_BCH_R(C(H_E)₃)C(=CH_UH_V)CH_MH_NCH_KH_LCH_Z). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -0.8 (Si(CH₃)₃), 23.4 (CHCH₃), 23.9 (SiCH₂), 24.8 (CH₂CH₂CH), 37.3 (CHCH₃), 42.0 (CH₂CH₂CH), 107.3 (C=CH₂), 155.0 (C=CH₂), 200.2 (CH₂CH₂CH). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.4. — Geruchsbeschreibung: Blumiger Maiglöckchen-Geruch mit harzig-grünen, gummiartigen, metallischen Aspekten nach heißem Bügeleisen. — Schwellenwert: 28.7 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₁ H ₂₂ OSi (198.38)	Ber.	C 66.60	H 11.18
	Gef.	C 66.23	H 11.19

1-(5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-on (*α*-Galbanone, **21a**)

Diese Verbindung wurde von der Givaudan Schweiz AG erhalten. Geruchsbeschreibung: Grünfruchtig, Galbanum, Ananas, mit einem krautig-blumigen hyazinthartigen Charakter, leicht ölig. — Schwellenwert: 0.03 ng l⁻¹ Luft.

1-(5,5-Dimethyl-5-silacyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-on (*Sila-α-galbanone*, **21b**)

1,1,1-Tris(acetyloxy)-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-on (Dess–Martin-Periodinan) (1.61 g, 3.80 mmol) wurde bei 0 °C in einer Portion zu einer gerührten Lösung von **85** (800 mg, 3.80 mmol) in Dichlormethan (60 ml) gegeben. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand über Kieselgel (150 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether

(98:2 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch zweimalige MPLC an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (99.5:0.5 v/v), Flussrate 65 ml min⁻¹, Detektion 230 nm) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 115 °C, 0.01 mbar) gereinigt, um **21b** (410 mg, 1.97 mmol; 52% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.04 (s, 6 H; CH₃), 0.56 (δ_{AA'}), 1.72 (δ_{DD'}), 2.21 (δ_{HH'}) und 6.65 (δ_X) (AA'DD'HH'X-System, ²J(A,A') = 12.4 Hz, ²J(D,D') = 12.4 Hz, ²J(H,H') = 15.2 Hz, ³J(A,H) = ³J(A',H') = 6.1 Hz, ³J(A,H') = ³J(A',H) = 7.8 Hz, ³J(H,X) = ³J(H',X) = 5.3 Hz, ⁴J(D,X) = ⁴J(D',X) = 1.4 Hz, ⁵J(D,H) = ⁵J(D',H') = 1.2 Hz, ⁵J(D,H') = ⁵J(D',H) = 1.8 Hz, 7 H; SiCH_AH_ACH_HH_HCH_X=CCH_DH_{D'}), 2.52 (δ_{AA'}), 2.59 (δ_{DD'}), 5.06 (δ_F), 5.13 (δ_M) und 5.93 (δ_X) (AA'DD'FMX-System, ²J(A,A') = 15.0 Hz, ²J(D,D') = 16.8 Hz, ²J(F,M) = 2.0 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 6.2 Hz, ³J(A,D') = ³J(A,D) = 8.8 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X) = 6.6 Hz, ³J(F,X) = 10.2 Hz, ³J(M,X) = 17.1 Hz, ⁴J(A,F) = ⁴J(A',F) = 1.2 Hz, ⁴J(A,M) = ⁴J(A',M) = 1.6 Hz, 7 H; CH_DH_DCH_AH_ACH_X=CH_FH_M). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.7 (CH₃), 9.2 (C-4), 10.8 (C-6), 23.7 (C-3), 29.2 (CH₂CH=CH₂), 36.4 (C(O)CH₂), 114.9 (CH₂CH=CH₂), 138.3 (CH₂CH=CH₂), 139.6 (C-1), 140.4 (C-2), 199.0 (C(O)). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -2.1. — Geruchsbeschreibung: Grün-fruchtig, Ananas, mit Galbanone-Charakter, leicht fettig. — Schwellenwert: 0.09 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₂ H ₂₀ OSi (208.38)	Ber.	C 69.17	H 9.67
	Gef.	C 69.17	H 9.79

1-(Spiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on (24a)

Diese Verbindung wurde von der Givaudan Schweiz AG erhalten. Geruchsbeschreibung: Intensiv, grün-fruchtig, Galbanum, fruchtig, Ananas, leicht allylig. — Schwellenwert: 0.02 ng l⁻¹ Luft.

1-(5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on (24b)

Methode A: 1,1,1-Tris(acetyloxy)-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1H)-on (Dess-Martin-Periodinan) (17.1 g, 40.3 mmol) wurde bei 0 °C in einer Portion zu einer gerührten Lösung von **89** (9.56 g, 40.4 mmol) in Dichlormethan (400 ml) gegeben. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (150 ml) zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck

entfernt, der Rückstand über Kieselgel (200 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (95:5 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (98:2 v/v)), durch MPLC an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Aceton (99.8:0.2 v/v), Flussrate 50 ml min⁻¹, Detektion 230 nm) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 135 °C, 0.01 mbar) gereinigt, um **24b** (4.30 g, 18.3 mmol; Reinheit 99.5%; 45% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. NMR-spektroskopische Daten, Geruchsbeschreibung und Schwellenwert: siehe Methode B.

Methode B: Eine Mischung aus **90b** (1.10 g, 2.65 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (46 mg, 242 μmol) und Aceton (50 ml) wurde in einer verschlossenen Hülse 65 h auf 60 °C erhitzt (für eine ähnliche Methode siehe Lit. [73]). Nachdem sich die resultierende Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde sie über Kieselgel (30 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (95:5 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (98:2 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 135 °C, 0.01 mbar) gereinigt, um **24b** (450 mg, 1.92 mmol; 72% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.60 (δ_{AA'}), 0.63 (δ_{BB'}), 1.62 (δ_{XX'}) und 1.65 (δ_{YY'}) (AA'BB'XX'YY'-System, ²J(A,B) = ²J(A',B') = 14.8 Hz, ²J(X,Y) = ²J(X',Y') = 12.9 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X') = 7.6 Hz, ³J(A,Y) = ³J(A',Y') = 7.1 Hz, ³J(B,X) = ³J(B',X') = 7.1 Hz, ³J(B,Y) = ³J(B',Y') = 7.6 Hz, ³J(X,X') = 4.9 Hz, ³J(X,Y') = ³J(X',Y) = 7.7 Hz, ³J(Y,Y') = 5.0 Hz, ⁴J(A,X') = ⁴J(A',X) = 0.7 Hz, ⁴J(A,Y') = ⁴J(A',Y) = 0.3 Hz, ⁴J(B,X') = ⁴J(B',X) = 0.4 Hz, ⁴J(B,Y') = ⁴J(B',Y) = 0.7 Hz, 8 H; SiCH_AH_BCH_XH_YCH_{X'}H_{Y'}CH_{A'}H_{B'}), 0.67 (δ_{AA'}), 1.82 (δ_{DD'}), 2.23 (δ_{HH'}) und 6.65 (δ_X) (AA'DD'HH'X-System, ²J(A,A') = 11.0 Hz, ²J(D,D') = 9.4 Hz, ²J(H,H') = 13.6 Hz, ³J(A,H) = ³J(A',H') = 6.0 Hz, ³J(A,H') = ³J(A',H) = 7.8 Hz, ³J(H,X) = ³J(H',X) = 5.3 Hz, ⁴J(D,X) = ⁴J(D',X) = 1.4 Hz, ⁵J(D,H) = ⁵J(D',H') = 2.1 Hz, ⁵J(D,H') = ⁵J(D',H) = 0.8 Hz, 7 H; SiCH_AH_{A'}CH_HH_{H'}CH_X=CCH_DH_{D'}), 2.51 (δ_{AA'}), 2.58 (δ_{DD'}), 5.06 (δ_F), 5.13 (δ_M) und 5.93 (δ_X) (AA'DD'FMX-System, ²J(A,A') = 15.0 Hz, ²J(D,D') = 16.8 Hz, ²J(F,M) = 2.0 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 6.2 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 8.7 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X) = 6.6 Hz, ³J(F,X) = 10.2 Hz, ³J(M,X) = 17.1 Hz, ⁴J(A,F) = ⁴J(A',F) = 1.2 Hz, ⁴J(A,M) = ⁴J(A',M) = 1.6 Hz, 7 H; CH_DH_{D'}CH_AH_{A'}CH_X=CH_FH_M).^[74] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 8.0 (C-10), 9.5 (C-6), 11.4 (C-1 und C-4), 23.9 (C-9), 27.3 (C-2 und C-3), 29.2 (CH₂CH=CH₂), 36.4 (C(O)CH₂), 114.9 (CH₂CH=CH₂), 138.3 (CH₂CH=CH₂), 139.7 (C-7), 140.7 (C-8), 198.9 (C(O)). — ²⁹Si-NMR

(99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 15.3$. — Geruchsbeschreibung: Grün-fruchtig, Galbanum- und Ananas-Geruch mit metallischen Facetten, ähnlich zu α -Galbanone (**21a**). — Schwellenwert: 3.79 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₄ H ₂₂ OSi (234.41)	Ber.	C 71.73	H 9.46
	Gef.	C 71.47	H 9.42

Tricarbonyl(η^6 -5,6-diethyl-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan)chrom(0) (**32**)

Eine Mischung aus **33** (1.00 g, 3.81 mmol), **35** (1.53 g, 5.90 mmol), Di-*n*-butylether (18 ml) und Tetrahydrofuran (3 ml) wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Methyl-*tert*-butylether (4:1 v/v)) gereinigt, um **32** (1.44 g, 3.61 mmol; 95% Ausbeute) als gelben Feststoff zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.07$ (δ_A) und 0.29 (δ_B) (AB-System, ²*J*(A,B) = 14.3 Hz, 2 H; SiCH_AH_BSi), 0.20 (s, 6 H; SiCH₃), 0.56 (s, 6 H; SiCH₃), 1.02 (δ_X), 2.19 (δ_A) und 2.32 (δ_B) (ABX₃-System, ²*J*(A,B) = 14.6 Hz, ³*J*(A,X) = 7.6 Hz, ³*J*(B,X) = 7.5 Hz, 10 H; CH_AH_BC(H_X)₃), 5.19 (s, 2 H; *H*-4 und *H*-7). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.8$ (SiCH₂Si), -0.5 (SiCH₃), 1.3 (SiCH₃), 15.4 (CH₂CH₃), 25.3 (CH₂CH₃), 97.1 (C-4 und C-7), 109.3 (C-3a und C-7a), 114.1 (C-5 und C-6), 234.4 (C≡O). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 11.7$.

C ₁₈ H ₂₆ CrO ₃ Si ₂ (398.57)	Ber.	C 54.24	H 6.58
	Gef.	C 54.24	H 6.45

5,6-Diethyl-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan (**33**)

Methode A: Eine 0.01 M Lösung von Iod in Acetonitril (55.4 ml, 554 μ mol Iod) wurde bei 20 °C in einer Portion zu Zinkpulver (507 mg, 7.75 mmol) gegeben und die resultierende Mischung bei 50 °C gerührt, bis die braune Färbung verschwand und eine graue Suspension entstand. Verbindung **34** (10.0 g, 55.4 mmol), Hex-3-in (9.11 g, 111 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)bromid in Acetonitril (11.1 ml, 1.11 mmol CoBr₂) wurden dann nacheinander bei 50 °C in einzelnen Portionen zugegeben. Nachdem sich die resultierende braune Mischung innerhalb von 25 min auf 25 °C abgekühlt hatte, wurde sie 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel (40 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Pentan eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 76 °C, 0.02 mbar) gereinigt, um einen

farblosen Feststoff zu erhalten, welcher aus Ethanol umkristallisiert (34 ml, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 d) wurde, um **33** (3.78 g, 14.4 mmol) als farblosen kristallinen Feststoff zu erhalten. Das Lösungsmittel der Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert (12 ml, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 d), um eine weitere Portion von **33** (1.77 g, 6.74 mmol) zu erhalten, was zu einer Gesamtausbeute von 38% (5.55 g, 21.1 mmol) führte. Smp. $119\text{ }^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.09$ (s, 2 H; SiCH_2Si), 0.46 (s, 12 H; SiCH_3), 1.27 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 6 H; CH_2CH_3), 2.68 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 4 H; CH_2CH_3), 7.58 (s, 2 H; *H*-4 und *H*-7). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.1$ (SiCH_2Si), 0.9 (SiCH_3), 15.9 (CH_2CH_3), 26.1 (CH_2CH_3), 132.3 (*C*-4 und *C*-7), 142.6 (*C*-5 und *C*-6), 147.9 (*C*-3a und *C*-7a). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.0$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ (262.54)	Ber.	C 68.62	H 9.98
	Gef.	C 68.85	H 10.13

Methode B: Eine gekühlte ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) Lösung von **32** (400 mg, 1.00 mmol) in Aceton (15 ml) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 min zu einer gerührten Mischung aus Kaliumdichromat (384 mg, 1.31 mmol), Aceton (6.8 ml), Wasser (2.6 ml) und konzentrierter Schwefelsäure (768 μl) getropft (\rightarrow heftige Gasentwicklung) und die resultierende Mischung weitere 30 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. *n*-Pentan (20 ml) und eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (50 ml) wurden nacheinander zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit *n*-Pentan (3×20 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan) gereinigt, um **33** (214 mg, 815 μmol ; 82% Ausbeute) als farblosen Feststoff zu erhalten. NMR-spektroskopische Daten: siehe Methode A.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ (262.54)	Ber.	C 68.62	H 9.98
	Gef.	C 68.91	H 10.20

1,1-Bis(ethinyldimethylsilyl)methan (34)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [75] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Tris(acetonitril)tricarbonylchrom(0) (35)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [76] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

1,6,7,8-Tetrahydro-4,6,6,8,8-pentamethyl-7-methylen-6,8-disilacyclopenta[g]isochromen (36)

Eine Mischung aus **43** (800 mg, 2.18 mmol), Palladium(II)acetat (49 mg, 218 μmol), Triphenylphosphin (143 mg, 545 μmol), Caesiumcarbonat (674 mg, 2.07 mmol) und Dimethylformamid (33 ml) wurde 2.5 h bei 110 °C gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 20 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurden nacheinander Diethylether (40 ml) und 1 M Salzsäure (25 ml) zugegeben, und die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Diethylether (3×40 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (98:2 v/v)) gereinigt, um eine Mischung aus **36**, **44** und **45** (580 mg, 2.02 mmol; 93% Ausbeute) zu erhalten. Die Verbindungen **36**, **44** und **45** wurden durch MPLC an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (99.5:0.5 v/v), Flussrate 47 ml min⁻¹, Detektion 230 nm) getrennt, um **36** (120 mg, 419 μmol ; 19% Ausbeute), **44** (270 mg, 942 μmol ; 43% Ausbeute) und **45** (13 mg, 45.4 μmol ; 2% Ausbeute) als farblose wachsartige Feststoffe zu erhalten.

Analytische Daten für **36**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.45 (s, 6 H; SiCH₃), 0.46 (s, 6 H; SiCH₃), 1.86 (d, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 3 H; CH=CCH₃), 4.97–4.98 (m, 2 H; OCH₂C), 6.53 (q, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1 H; CH=CCH₃), 6.663 (δ_A) und 6.664 (δ_B) (AB-System, ²J(A,B) = 5.0 Hz, 2 H; SiC=CH_AH_B), 7.15–7.16 (m, 1 H; H-9), 7.50–7.51 (m, 1 H; H-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -0.9 (Si(CH₃)₂), -0.8 (Si(CH₃)₂), 13.7 (CH=CCH₃), 68.7 (OCH₂C), 111.5 (CH=CCH₃), 123.9 (C-5), 128.0 (C-9), 130.1 (C-9a), 133.5 (C-4a), 140.0 (SiC=CH₂), 143.7 (CH=CCH₃), 148.0 (C-5a oder C-8a), 149.5 (C-5a oder C-8a), 153.6 (SiC=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -4.6, -4.2. — Geruchsbeschreibung: Schwach moschusartiger Geruch. — Schwellenwert: 199 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₆ H ₂₂ OSi ₂ (286.52)	Ber.	C 67.07	H 7.74
	Gef.	C 66.94	H 7.84

Analytische Daten für **44**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.428 (s, 6 H; SiCH₃), 0.433 (s, 6 H; SiCH₃), 4.44 (δ_A), 4.89 (δ_M) und 5.69 (δ_X) (A₂MX-System, ²J(M,X) = 0.4 Hz, ⁴J(A,M) = 1.4 Hz, ⁴J(A,X) = 1.2 Hz, 4 H; OC(H_A)₂C=CH_MH_X), 4.75 (δ_A), 7.16 (δ_X) und 8.13 (δ_Y) (A₂XY-System,

$^4J(A,X) = 0.8$ Hz, $^5J(X,Y) = 0.8$ Hz, 4 H; OC(H_A)₂C(CH_X)CCH_Y), 6.647 (δ_A) und 6.649 (δ_B) (AB-System, $^2J(A,B) = 5.0$ Hz, 2 H; SiC=CH_AH_B). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.90$ (Si(CH₃)₂), -0.85 (Si(CH₃)₂), 69.2 (OCH₂C), 71.2 (CH₂C=CH₂), 106.8 (CH₂C=CH₂), 127.4 (C-5), 129.1 (C-9), 132.2 (C-9a), 136.0 (C-4a), 139.5 (CH₂CH=CH₂), 140.2 (SiC=CH₂), 147.6 (C-5a), 149.3 (C-8a), 153.6 (SiC=CH₂). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.5, -4.2$. — Geruchsbeschreibung: Etwas schwacher Moschus-Geruch (aber stärker als **36**) in Richtung Traseolide (**50**) und Tonalide/Fixolide (**7**) mit seifigen Aspekten und leicht strohähnlichem, leicht jasminigem Hintergrund. — Schwellenwert: 114 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₆ H ₂₂ OSi ₂ (286.52)	Ber.	C 67.07	H 7.74
	Gef.	C 66.86	H 7.75

Analytische Daten für **45**: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.41$ (s, 6 H; SiCH₃), 0.43 (s, 6 H; SiCH₃), 4.43 (δ_A), 5.63 (δ_M) und 6.54 (δ_X) (A₂MX-System, $^3J(A,M) = 3.0$ Hz, $^3J(M,X) = 12.4$ Hz, $^4J(A,X) = 2.4$ Hz, 4 H; OC(H_A)₂CH_M=CH_X), 4.69 (s, 2 H; OCH₂C), 6.64 (s, 2 H; SiC=CH₂), 7.40 (s, 1 H; H-10), 7.60 (s, 1 H; H-6). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.93$ (Si(CH₃)₂), -0.91 (Si(CH₃)₂), 73.5 (CH₂CH=CH), 74.1 (OCH₂C), 129.2 (CH₂CH=CH), 131.6 (C-10), 133.8 (CH₂CH=CH), 134.8 (C-6), 137.2 (C-5a), 140.0 (SiC=CH₂), 140.7 (C-10a), 148.4 (C-9a), 149.1 (C-6a), 153.6 (SiC=CH₂). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.4$ (2 Si). — Geruchsbeschreibung: Geruchlos. — Schwellenwert: >1000 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₆ H ₂₂ OSi ₂ (286.52)	Ber.	C 67.07	H 7.74
	Gef.	C 66.91	H 7.70

Chrom-Komplexe rac-37-I, rac-37-II, rac-37-III und rac-37-IV

Eine Mischung aus (4*RS*,7*SR*)-**8b** und (4*RS*,7*RS*)-**8b** (2.00 g, 6.88 mmol), **35** (4.46 g, 17.2 mmol), Di-*n*-butylether (120 ml) und Tetrahydrofuran (17.5 ml) wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Methyl-*tert*-butylether (4:1 v/v)) gereinigt, um eine Mischung aus *rac*-**37-I** und *rac*-**37-III** (1.83 g, 4.29 mmol; 62% Ausbeute) und eine Mischung aus *rac*-**37-II** und *rac*-**37-IV** (998 mg, 2.34 mmol; 34% Ausbeute) als gelbe Feststoffe zu erhalten (2.83 g, 6.63 mmol; 96% Gesamtausbeute). Analytischen Daten: siehe die der diastereomerenreinen Verbindungen.

Chromatographische Trennung der Chrom-Komplexe rac-37-I und rac-37-III

Die Mischung aus *rac-37-I* und *rac-37-III* (970 mg, 2.27 mmol) wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (96:4 v/v)) gereinigt, um *rac-37-I* (636 mg, 1.49 mmol; 66% Ausbeute, relativ zur eingesetzten Mischung) diastereomerenrein und *rac-37-III* (264 mg, diastereomerenangereichert) als gelbe Feststoffe zu erhalten. Die diastereomerenangereicherte Fraktion von *rac-37-III* (264 mg) wurde nochmalig durch MPLC an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (98:2 v/v), Flussrate 48 ml min⁻¹, Detektion 230 nm) unter Verwendung des „peak recycling“ Verfahrens (zwei Zyklen)^[77] in acht Portionen zu je 33 mg gereinigt, um *rac-37-III* (177 mg, 415 μmol; 18% Ausbeute, relativ zur eingesetzten Mischung) diastereomerenrein als gelben Feststoff zu erhalten.

Analytische Daten für *rac-37-I*: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.128 (s, 3 H; SiCH₃), 0.132 (s, 3 H; SiCH₃), 0.42 (s, 3 H; SiCH₃), 0.43 (s, 3 H; SiCH₃), 0.71 (q, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1 H; SiCHCH₃), 1.09 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 3 H; SiCHCH₃), 1.10 (δ_X), 2.41 (δ_M), 3.47 (δ_A) und 3.80 (δ_B) (ABMX₃-System, ²J(A,B) = 11.4 Hz, ³J(A,M) = 2.7 Hz, ³J(B,M) = 3.4 Hz, ³J(M,X) = 7.2 Hz, 6 H; OCH_AH_BCH_MC(H_X)₃), 4.32 (δ_A) und 4.57 (δ_B) (AB-System, ²J(A,B) = 15.0 Hz, 2 H; OCH_AH_BC), 4.74 (s, 1 H; H-9), 5.16 (s, 1 H; H-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -2.2 (SiCH₃), -2.1 (SiCH₃), -1.98 (SiCH₃), -1.97 (SiCH₃), 2.7 (SiCHCH₃), 6.9 (SiCHCH₃), 20.7 (CH₂CHCH₃), 32.0 (CH₂CHCH₃), 66.5 (CH₂CHCH₃), 69.9 (OCH₂C), 92.2 (C-9), 95.8 (C-5), 107.8 (C-9a), 108.1 (C-5a), 108.8 (C-8a), 112.6 (C-4a), 234.0 (CO). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 12.4, 12.5.

C₁₉H₂₆CrO₄Si₂ (426.58) Ber. C 53.50 H 6.14

 Gef. C 53.50 H 6.14

Analytische Daten für *rac-37-III*: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.05 (q, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; SiCHCH₃), 0.13 (s, 3 H; SiCH₃), 0.16 (s, 3 H; SiCH₃), 0.50 (s, 3 H; SiCH₃), 0.51 (s, 3 H; SiCH₃), 1.05 (δ_X), 2.39 (δ_M), 3.44 (δ_A) und 3.90 (δ_B) (ABMX₃-System, ²J(A,B) = 11.5 Hz, ³J(A,M) = 3.2 Hz, ³J(B,M) = 3.8 Hz, ³J(M,X) = 7.1 Hz, 6 H; OCH_AH_BCH_MC(H_X)₃), 1.34 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 3 H; SiCHCH₃), 4.29 (δ_A) und 4.52 (δ_B) (AB-System, ²J(A,B) = 14.9 Hz, 2 H; OCH_AH_BC), 4.74 (s, 1 H; H-9), 5.15 (s, 1 H; H-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -4.0 (SiCH₃), -3.9 (SiCH₃), 1.1 (SiCHCH₃), 1.54 (SiCH₃), 1.55 (SiCH₃), 9.4 (SiCHCH₃), 20.8 (CH₂CHCH₃), 31.7 (CH₂CHCH₃), 66.8 (OCH₂C), 70.1 (CH₂CHCH₃), 91.7 (C-9), 95.2 (C-5), 108.1 (C-9a), 108.9 (C-5a), 109.6 (C-8a), 112.7 (C-4a), 234.0 (CO). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 16.0, 16.1.

C ₁₉ H ₂₆ CrO ₄ Si ₂ (426.58)	Ber.	C 53.50	H 6.14
	Gef.	C 53.80	H 6.30

Chromatographische Trennung der Chrom-Komplexe *rac-37-II* und *rac-37-IV*

Die Mischung aus *rac-37-II* und *rac-37-IV* (590 mg, 1.38 mmol) wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (97:3 v/v)) gereinigt, um *rac-37-IV* (123 mg, 288 μ mol; 21% Ausbeute, relativ zur eingesetzten Mischung) diastereomerenrein und *rac-37-II* (429 mg, diastereomerenangereichert) als gelbe Feststoffe zu erhalten. Die diastereomerenangereicherte Fraktion von *rac-37-II* (429 mg) wurde nochmalig durch MPLC an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (98:2 v/v), Flussrate 48 ml min⁻¹, Detektion 230 nm) unter Verwendung des „peak recycling“ Verfahrens (zwei Zyklen)^[77] in 13 Portionen zu je 33 mg gereinigt, um *rac-37-II* (268 mg, 628 μ mol; 46% Ausbeute, relativ zur eingesetzten Mischung) diastereomerenrein als gelben Feststoff zu erhalten.

Analytische Daten für *rac-37-II*: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.03 (q, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 1 H; SiCHCH₃), 0.16 (s, 3 H; SiCH₃), 0.19 (s, 3 H; SiCH₃), 0.50 (s, 3 H; SiCH₃), 0.57 (s, 3 H; SiCH₃), 1.08 (δ_X), 2.49 (δ_M), 3.57 (δ_A) und 3.65 (δ_B) (ABMX₃-System, ²*J*(A,B) = 11.5 Hz, ³*J*(A,M) = 8.2 Hz, ³*J*(B,M) = 5.4 Hz, ³*J*(M,X) = 6.8 Hz, 6 H; OCH_AH_BCH_MC(H_X)₃), 1.34 (d, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 3 H; SiCHCH₃), 4.27 (δ_A) und 4.58 (δ_B) (AB-System, ²*J*(A,B) = 14.9 Hz, 2 H; OCH_AH_BC), 4.49 (s, 1 H; *H*-9), 5.36 (s, 1 H; *H*-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -4.8 (SiCH₃), -3.8 (SiCH₃), 1.3 (SiCH₃), 1.5 (SiCHCH₃), 1.8 (SiCH₃), 10.2 (SiCHCH₃), 17.7 (CH₂CHCH₃), 30.3 (CH₂CHCH₃), 67.5 (OCH₂C), 70.7 (CH₂CHCH₃), 87.9 (*C*-9), 96.4 (*C*-5), 105.3 (*C*-5a), 111.1 (*C*-8a), 111.2 (*C*-9a), 112.4 (*C*-4a), 234.1 (CO). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 15.0, 15.7.

C ₁₉ H ₂₆ CrO ₄ Si ₂ (426.58)	Ber.	C 53.50	H 6.14
	Gef.	C 53.23	H 6.18

Analytische Daten für *rac-37-IV*: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.15 (s, 3 H; SiCH₃), 0.17 (s, 3 H; SiCH₃), 0.44 (s, 3 H; SiCH₃), 0.51 (s, 3 H; SiCH₃), 0.62 (q, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 1 H; SiCHCH₃), 1.10 (d, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 3 H; SiCHCH₃), 1.13 (δ_X), 2.47 (δ_M), 3.45 (δ_A) und 3.62 (δ_B) (ABMX₃-System, ²*J*(A,B) = 11.4 Hz, ³*J*(A,M) = 7.8 Hz, ³*J*(B,M) = 5.1 Hz, ³*J*(M,X) = 6.9 Hz, 6 H; OCH_AH_BCH_MC(H_X)₃), 4.29 (δ_A) und 4.61 (δ_B) (AB-System, ²*J*(A,B) = 15.0 Hz, 2 H; OCH_AH_BC), 4.50 (s, 1 H; *H*-9), 5.40 (s, 1 H; *H*-5). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -3.1 (SiCH₃), -2.0 (SiCH₃), -1.7 (SiCH₃), -1.6 (SiCH₃), 3.0 (SiCHCH₃), 6.7 (SiCHCH₃), 17.6 (CH₂CHCH₃), 30.6

(CH₂CHCH₃), 67.3 (OCH₂C), 70.8 (CH₂CHCH₃), 88.1 (C-9), 97.0 (C-5), 104.4 (C-5a), 111.3 (C-8a), 111.4 (C-9a), 112.1 (C-4a), 234.2 (CO). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 11.5, 12.5.

C ₁₉ H ₂₆ CrO ₄ Si ₂ (426.58)	Ber.	C 53.50	H 6.14
	Gef.	C 53.76	H 6.22

3-Allyloxy-1-propin (**38**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [39] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-propyloxy-1,3,2-dioxaborolan (**39**)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [40] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

2-(3-Allyloxy-1-propin-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**40**)

Diese Verbindung wurde unter deutlicher Optimierung der Synthese in Anlehnung an einen kurzen Vermerk in Lit. [41] und in Anlehnung an Lit. [42] dargestellt. Eine 1.3 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan/Hexan (98:2 v/v, 80.0 ml, 104 mmol *sec*-BuLi) wurde bei –78 °C innerhalb von 75 min zu einer gerührten Lösung von **38** (10.0 g, 104 mmol) in Tetrahydrofuran (60 ml) getropft und die resultierende Mischung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung wurde dann bei –78 °C innerhalb von 5 min zu einer gerührten Lösung von **39** (19.8 g, 106 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) getropft und die resultierende Mischung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (64.0 ml, 128 mmol HCl) wurde dann bei –78 °C zugegeben und die Mischung 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck (1 mbar) entfernt, und der resultierende Rückstand wurde bei 0 °C in *n*-Pentan (40 ml) suspendiert. Nachdem sich die unlöslichen Bestandteile niedergeschlagen hatten, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze abgenommen und unter vermindertem Druck (0.4 mbar) vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 90 °C, 0.3 mbar) gereinigt, um **40** (16.9 g, 76.1 mmol; 73% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.10 (s, 12 H; CCH₃), 3.97 (δ_A), 5.07 (δ_B), 5.24 (δ_M) und 5.79 (δ_X) (A₂BMX-System, ²J(B,M) = 1.9 Hz, ³J(A,X) = 5.5 Hz, ³J(B,X) = 10.5 Hz, ³J(M,X) = 17.3 Hz, ⁴J(A,B) = 1.3 Hz, ⁴J(A,M) = 1.7 Hz, 5 H; OC(H_A)₂CH_X=CH_BH_M), 4.00 (s, 2 H; OCH₂C). — ¹³C-NMR (125.8 MHz,

C₆D₆): δ = 24.6 (CCH₃), 57.5 (OCH₂C), 70.4 (OCH₂CH), 84.0 (CCH₃), 116.9 (CH=CH₂), 134.5 (CH=CH₂), BC \equiv C und BC \equiv C nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 23.4.

C ₁₂ H ₁₉ BO ₃ (222.09)	Ber.	C 64.90	H 8.62
	Gef.	C 64.73	H 8.71

1,1-Bis(ethinyldimethylsilyl)ethen (41)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [10m] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

5-Allyloxymethyl-1,1,3,3-tetramethyl-6-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-methylen-1,3-disilaindan (42)

Eine 0.01 M Lösung von Iod in Acetonitril (10.0 ml, 100 μ mol Iod) wurde bei 20 °C in einer Portion zu Zinkpulver (221 mg, 3.38 mmol) gegeben und die resultierende Mischung bei 50 °C gerührt, bis die braune Färbung verschwand und eine graue Suspension entstand. Verbindung **40** (10.5 g, 47.3 mmol), **41** (6.50 g, 33.8 mmol) und eine 0.1 M Lösung von Cobalt(II)bromid in Acetonitril (10.1 ml, 1.01 mmol CoBr₂) wurden nacheinander bei 50 °C in einzelnen Portionen zugegeben, und die resultierende braune Mischung wurde 45 min bei 50 °C gerührt. Nachdem sich die Lösung innerhalb von 15 min auf 25 °C abkühlt hatte, wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel^[78] (40 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (4:1 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel^[78] (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (98:2 v/v)) gereinigt, um **42** (5.74 g, 13.8 mmol; 41% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.39 (s, 6 H; SiCH₃), 0.43 (s, 6 H; SiCH₃), 1.27 (s, 12 H; CCH₃), 4.18 (δ_A), 5.18 (δ_B), 5.43 (δ_M) und 6.08 (δ_X) (A₂BMX-System, ²J(B,M) = 2.0 Hz, ³J(A,X) = 5.3 Hz, ³J(B,X) = 10.5 Hz, ³J(M,X) = 17.2 Hz, ⁴J(A,B) = 1.5 Hz, ⁴J(A,M) = 1.7 Hz, 5 H; OC(H_A)₂CH_X=CH_BH_M), 5.19 (δ_A), 8.16 (δ_X) und 8.70 (δ_Y) (A₂XY-System, ⁴J(A,X) = 0.7 Hz, ⁵J(X,Y) = 0.8 Hz, 4 H; OC(H_A)₂C(CH_X)CCH_Y), 6.60 (δ_A) und 6.61 (δ_B) (AB-System, ²J(A,B) = 5.0 Hz, 2 H; SiC=CH_AH_B). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -1.1 (Si(CH₃)₂), -0.9 (Si(CH₃)₂), 24.9 (CCH₃), 71.5 (OCH₂CH), 72.4 (OCH₂C), 83.5 (CCH₃), 115.9 (CH₂CH=CH₂), 131.8 (C-4), 135.9 (CH₂CH=CH₂), 139.9 (SiC=CH₂), 140.5 (C-7), 145.8 (C-5), 147.4 (C-7a), 153.1 (C-3a), 153.8 (SiC=CH₂), BC (C-6) nicht detektiert. — ¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 31.1. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -4.3, -4.2.

C ₂₂ H ₃₅ BO ₃ Si ₂ (414.50)	Ber.	C 63.75	H 8.51
	Gef.	C 63.74	H 8.33

5-Allyloxymethyl-6-brom-1,1,3,3-tetramethyl-2-methylen-1,3-disilaindan (43)

Eine Lösung von Kupfer(II)bromid (1.58 g, 7.07 mmol) in Wasser (35 ml) wurde bei 20 °C in einer Portion zu einer gerührten Lösung von **42** (1.95 g, 4.70 mmol) in Methanol (35 ml) gegeben und die resultierende Mischung 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde auf 20 °C abgekühlt und der resultierende Niederschlag durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung getrennt. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck von Methanol befreit und die resultierende Mischung mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Lösungen wurden mit dem Niederschlag vereinigt, und die resultierende Lösung wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel^[78] (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (98:2 v/v)) gereinigt, um **43** (1.51 g, 4.11 mmol; 87% Ausbeute) als viskoses farbloses Öl zu erhalten, welches bei 20 °C zu einem farblosen wachsartigen Feststoff erstarrte. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.31 (s, 6 H; SiCH₃), 0.36 (s, 6 H; SiCH₃), 4.00 (δ_A), 5.15 (δ_B), 5.35 (δ_M) und 5.96 (δ_X) (A₂BMX-System, ²J(B,M) = 1.9 Hz, ³J(A,X) = 5.4 Hz, ³J(B,X) = 10.4 Hz, ³J(M,X) = 17.2 Hz, ⁴J(A,B) = 1.4 Hz, ⁴J(A,M) = 1.7 Hz, 5 H; OC(H_A)₂CH_X=CH_BH_M), 4.72 (δ_A), 7.98 (δ_X) und 8.08 (δ_Y) (A₂XY-System, ⁴J(A,Y) = 0.9 Hz, ⁵J(X,Y) = 0.5 Hz, 4 H; OC(H_A)₂C(CH_Y)CCH_X), 6.55 (δ_A) und 6.56 (δ_B) (AB-System, ²J(A,B) = 4.8 Hz, 2 H; SiC=CH_AH_B). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -1.2 (Si(CH₃)₂), -1.1 (Si(CH₃)₂), 71.78 (OCH₂CH), 71.81 (OCH₂C), 116.7 (CH₂CH=CH₂), 125.4 (C-6), 133.1 (C-4), 135.1 (CH₂CH=CH₂), 136.4 (C-7), 138.8 (C-5), 140.5 (SiC=CH₂), 148.7 (C-3a), 151.1 (C-7a), 153.0 (SiC=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -4.0, -3.9.

C ₁₆ H ₂₃ BrOSi ₂ (367.43)	Ber.	C 52.30	H 6.31
	Gef.	C 52.68	H 6.25

7,8-Dihydro-6,6,8,8-tetramethyl-4,7-dimethylen-6,8-disila-6H-cyclopenta[g]isochroman (44)

Siehe Synthesevorschrift von **36**.

1,3-Dihydro-7,7,9,9-tetramethyl-8-methylen-7,9-disilaindano[5,6-c]oxepin (45)

Siehe Synthesevorschrift von **36**.

5-Allyloxymethyl-1,1,3,3-tetramethyl-6-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3-disilaindan (46)

Die Synthese wurde gemäß Lit. [10s,42] von Dr. J. B. Bauer (geb. Nätscher) durchgeführt. Die Spinsysteme wurden zusätzlich mit Hilfe des Softwarepakets WIN-DAISY 4.05 analysiert.^[70] ¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopische Daten und Elementaranalyse: siehe Lit. [10s,42]. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -0.03$ (s, 2 H; SiCH₂), 0.29 (s, 6 H; SiCH₃), 0.30 (s, 6 H; SiCH₃), 1.34 (s, 12 H; CCH₃), 4.06 (δ_A), 5.16 (δ_B), 5.29 (δ_M) und 5.98 (δ_X) (A₂BMX-System, ²J(B,M) = 2.0 Hz, ³J(A,X) = 5.5 Hz, ³J(B,X) = 10.5 Hz, ³J(M,X) = 17.2 Hz, ⁴J(A,B) = 1.3 Hz, ⁴J(A,M) = 1.6 Hz, 5 H; OC(H_A)₂CH_X=CH_BH_M), 4.72 (δ_A), 7.60 (δ_X) und 7.91 (δ_Y) (A₂XY-System, ⁴J(A,X) = 0.6 Hz, ⁵J(X,Y) = 0.8 Hz, 4 H; OC(H_A)₂C(CH_X)CCH_Y).

5-Allyloxymethyl-6-brom-1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilaindan (47)

Die Synthese wurde gemäß Lit. [10s,42] von Dr. J. B. Bauer (geb. Nätscher) durchgeführt. Die Spinsysteme wurden zusätzlich mit Hilfe des Softwarepakets WIN-DAISY 4.05 analysiert.^[70] ¹³C- und ²⁹Si-NMR-spektroskopische Daten und Elementaranalyse: siehe Lit. [10s,42]. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.02$ (s, 2 H; SiCH₂), 0.28 (s, 6 H; SiCH₃), 0.34 (s, 6 H; SiCH₃), 4.00 (δ_A), 5.15 (δ_B), 5.35 (δ_M) und 5.96 (δ_X) (A₂BMX-System, ²J(B,M) = 1.9 Hz, ³J(A,X) = 5.4 Hz, ³J(B,X) = 10.4 Hz, ³J(M,X) = 17.2 Hz, ⁴J(A,B) = 1.4 Hz, ⁴J(A,M) = 1.7 Hz, 5 H; OC(H_A)₂CH_X=CH_BH_M), 4.72 (δ_A), 7.94 (δ_X) und 8.03 (δ_Y) (A₂XY-System, ⁴J(A,Y) = 0.8 Hz, ⁵J(X,Y) = 0.5 Hz, 4 H; OC(H_A)₂C(CH_Y)CCH_X).

(4-Iodphenyl)trimethylgerman (52)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (12.0 ml, 30.0 mmol *n*-BuLi) wurde bei -78 °C innerhalb von 10 min zu einer gerührten Lösung von 1,4-Diiodbenzol (9.80 g, 29.7 mmol) in Diethylether (50 ml) getropft, und nachdem sich die Mischung innerhalb von 1.5 h auf 0 °C erwärmt hatte, wurde Chlortrimethylgerman (5.00 g, 32.6 mmol) bei -78 °C innerhalb von 15 min zur gerührten Reaktionsmischung getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 45 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine gesättigte wässrige Natriumcarbonat-Lösung (150 ml) und Diethylether (50 ml) wurden zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch

Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (99:1 v/v)) gereinigt, um **52** (8.85 g, 27.6 mmol; 93% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 (s, 9 H; Ge(CH₃)₃), 7.19 (δ_{AA'}) und 7.66 (δ_{XX'}) (AA'XX'-System, ³J(A,X) = ³J(A',X') = 7.8 Hz, ⁴J(A,A') = 1.9 Hz, ⁴J(X,X') = 1.6 Hz, ⁵J(A,X) = ⁵J(A',X) = 0.4 Hz, 4 H; C₆H₄ (H-2_A/H-6_{A'} und H-3_X/H-5_{X'})). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -1.9 (Ge(CH₃)₃), 94.8 (C-4, C₆H₄), 134.7 (C-3 und C-5, C₆H₄), 136.9 (C-2 und C-6, C₆H₄), 142.0 (C-1, C₆H₄).

C ₉ H ₁₃ GeI (320.72)	Ber.	C 33.71	H 4.09
	Gef.	C 33.42	H 4.00

rac-3-(4-Bromphenyl)-2-methylpropanal (*rac*-**53**)^[47]

Palladium(II)acetat (317 mg, 1.41 mmol) wurde bei 20 °C in einer Portion zu einer gerührten Lösung von 1-Brom-4-iodbenzol (8.00 g, 28.3 mmol), 2-Methylprop-2-en-1-ol (5.10 g, 70.7 mmol) und Triethylamin (14.6 g, 144 mmol) in Dimethylformamid (20 ml) gegeben und die Mischung 64 h bei 50 °C gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 15 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurden Wasser (50 ml) und Diethylether (100 ml) zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (5 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v)) gereinigt, um *rac*-**53** (5.60 g, 24.7 mmol; 87% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (δ_A), 2.54 (δ_C), 2.62 (δ_E), 3.02 (δ_H), 7.03 (δ_{RR'}), 7.39 (δ_{TT'}) und 9.68 (δ_X) (A₃CEHRR'TT'X-System, ²J(C,H) = 14.0 Hz, ³J(A,E) = 7.1 Hz, ³J(C,E) = 8.2 Hz, ³J(E,H) = 6.3 Hz, ³J(E,X) = 1.5 Hz, ³J(R,T) = ³J(R',T') = 8.2 Hz, ⁴J(C,R) = ⁴J(C,R') = 0.5 Hz, ⁴J(H,R) = ⁴J(H,R') = 0.6 Hz, ⁴J(R,R') = 2.2 Hz, ⁴J(T,T') = 2.4 Hz, ⁵J(C,T) = ⁵J(C,T') = 0.3 Hz, ⁵J(H,T) = ⁵J(H,T') = 0.3 Hz, ⁵J(R,T') = ⁵J(R',T) = 0.4 Hz, 11 H; C₆H₄CH_CH_HCH_EC(H_A)₃CH_XO (H-2_R/H-6_{R'} und H-3_T/H-5_{T'}, C₆H₄)). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 13.2 (CHCH₃), 35.9 (CH₂), 47.9 (CHCH₃), 120.3 (C-4, C₆H₄), 130.7 (C-2 und C-6, C₆H₄), 131.6 (C-3 und C-5, C₆H₄), 137.8 (C-1, C₆H₄), 203.8 (CHO).

C ₁₀ H ₁₁ BrO (227.10)	Ber.	C 52.89	H 4.88
	Gef.	C 53.14	H 5.18

Trimethyl(4-methylphenyl)german (54)^[49,50]

Eine 1.3 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Cyclohexan/Hexan (92:8 (v/v), 25.2 ml, 32.8 mmol *sec*-BuLi) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 min zu einer gerührten Lösung von 1-Brom-4-methylbenzol (5.58 g, 32.6 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann 1 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit Chlortrimethylgerman (5.00 g, 32.6 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt hatte, wurde sie 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Wasser (200 ml) und Diethylether (200 ml) wurden zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($3 \times 50\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 v/v)) gereinigt, um **54** (6.35 g, 30.4 mmol; 93% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.36$ (s, 9 H; $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 2.33 (δ_{A}), 7.17 ($\delta_{\text{RR}'}$) und 7.37 ($\delta_{\text{TT}'}$) ($\text{A}_3\text{RR}'\text{TT}'$ -System, $^3J(\text{R},\text{T}) = ^3J(\text{R}',\text{T}') = 7.5\text{ Hz}$, $^4J(\text{A},\text{R}) = ^4J(\text{A},\text{R}') = 0.7\text{ Hz}$, $^4J(\text{R},\text{R}') = 1.9\text{ Hz}$, $^4J(\text{T},\text{T}') = 1.4\text{ Hz}$, $^5J(\text{A},\text{T}) = ^5J(\text{A},\text{T}') = 0.3\text{ Hz}$, $^5J(\text{R},\text{T}') = ^5J(\text{R}',\text{T}) = 0.6\text{ Hz}$, 7 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{H}_{\text{A}})_3$ ($\text{H-2}_{\text{T}}/\text{H-6}_{\text{T}'}$ und $\text{H-3}_{\text{R}}/\text{H-5}_{\text{R}'}$, C_6H_4)). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -1.8$ ($\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$), 21.4 (CH_3), 129.0 (C-3 und C-5 , C_6H_4), 133.2 (C-2 und C-6 , C_6H_4), 138.4 (C-4 , C_6H_4), 139.2 (C-1 , C_6H_4).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Ge}$ (208.85) Ber. C 57.51 H 7.72

 Gef. C 57.23 H 7.70

[4-(Brommethyl)phenyl]trimethylgerman (55)

Für eine ähnliche Synthesemethode siehe Lit. [49]. Eine Lösung von *N*-Bromsuccinimid (NBS) (7.10 g, 39.9 mmol) und 2,2'-Azobisisobutyronitril (3.30 g, 20.1 mmol) in Tetrachlormethan (150 ml) wurde innerhalb von 1.5 h zu einer siedenden Lösung von **54** (5.50 g, 26.3 mmol) in Tetrachlormethan (150 ml) getropft und die resultierende Lösung eine weitere h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 45 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt hatte, wurde Wasser (200 ml) zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Tetrachlormethan ($3 \times 50\text{ ml}$) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt, um **55** (5.75 g, 20.0 mmol; 76% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. $60\text{ }^{\circ}\text{C}/0.3\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$

(500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 (s, 9 H; Ge(CH₃)₃), 4.49 (δ_A), 7.37 ($\delta_{RR'}$) und 7.46 ($\delta_{TT'}$) (A₂RR'TT'-System, $^3J(R,T) = ^3J(R',T') = 7.4$ Hz, $^4J(A,R) = ^4J(A,R') = 0.5$ Hz, $^4J(R,R') = 2.0$ Hz, $^4J(T,T') = 1.3$ Hz, $^5J(A,T) = ^5J(A,T') = 0.4$ Hz, $^5J(R,T) = ^5J(R',T') = 0.7$ Hz, 6 H; C₆H₄C(H_A)₂ (H-2_T/H-6_{T'} und H-3_R/H-5_{R'}, C₆H₄)). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -1.9 (Ge(CH₃)₃), 33.6 (CH₂), 128.4 (C-3 und C-5, C₆H₄), 133.4 (C-2 und C-6, C₆H₄), 137.6 (C-1, C₆H₄), 143.3 (C-4, C₆H₄).

C ₁₀ H ₁₅ BrGe (287.74)	Ber.	C 41.74	H 5.25
	Gef.	C 42.14	H 5.36

Ethanal-(dimethylhydrazon) (**56**)^[52]

Eine Mischung aus Ethanal (30.0 g, 681 mmol), 1,1-Dimethylhydrazin (40.9 g, 681 mmol), wasserfreiem Magnesiumsulfat (164 g, 1.36 mol) und *n*-Pentan (500 ml) wurde 3 h bei 0 °C und dann weitere 17 h bei 20 °C kräftig gerührt (KPG-Rührer). Das Magnesiumsulfat (inklusive Hydrat) wurde abfiltriert, mit *n*-Pentan (100 ml) gewaschen und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Waschlösung) wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation unter Atmosphärendruck gereinigt, um **56** (51.0 g, 592 mmol; 87% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 91 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.88 (d, $^3J(H,H) = 5.3$ Hz, 3 H; CHCH₃), 2.68 (s, 6 H; N(CH₃)₂), 6.68 (q, $^3J(H,H) = 5.3$ Hz, 1 H; CHCH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 18.9 (CHCH₃), 43.4 (N(CH₃)₂), 135.1 (CHCH₃). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, CDCl₃): δ = -278.7 (NN(CH₃)₂), -30.4 (NN(CH₃)₂).

C ₄ H ₁₀ N ₂ (86.14)	Ber.	C 55.78	H 11.70	N 32.52
	Gef.	C 55.56	H 11.78	N 32.52

3-[4-(Trimethylgermyl)phenyl]propanal-(dimethylhydrazon) (**57**)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4.00 ml, 10.0 mmol *n*-BuLi) wurde bei -78 °C innerhalb von 15 min zu einer gerührten Lösung von Diisopropylamin (1.16 g, 11.5 mmol) in Tetrahydrofuran (50 ml) getropft, und nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde **56** (1.00 g, 11.6 mmol) bei -78 °C innerhalb von 5 min zugetropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte (Entstehung eines weißen Niederschlags), wurde **55** (2.75 g, 9.56 mmol) bei -78 °C innerhalb von 10 min zugetropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine gesättigte wässrige Lösung von Natriumchlorid (50 ml) und Diethylether

(100 ml) wurden zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (4:1 v/v)) gereinigt, um **57** (2.65 g, 9.05 mmol; 95% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.36 (s, 9 H; Ge(CH₃)₃), 2.54 (δ_{AA'}), 2.78 (δ_{DD'}), 6.68 (δ_M), 7.20 (δ_{RR'}) und 7.39 (δ_{TT'}) (AA'DD'MRR'TT'-System, ²J(A,A') = 10.8 Hz, ²J(D,D') = 11.4 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 9.7 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 6.2 Hz, ³J(A,M) = ³J(A',M) = 5.4 Hz, ³J(R,T) = ³J(R',T') = 7.5 Hz, ⁴J(D,R) = ⁴J(D,R') = ⁴J(D',R) = ⁴J(D',R') = 0.5 Hz, ⁴J(R,R') = 1.9 Hz, ⁴J(T,T') = 1.4 Hz, ⁵J(D,T) = ⁵J(D,T') = ⁵J(D',T) = ⁵J(D',T') = 0.4 Hz, ⁵J(R,T') = ⁵J(R',T) = 0.5 Hz, 9 H; C₆H₄CH_DH_D-CH_AH_A-CH_MN (H-2_R/H-6_{R'} und H-3_T/H-5_{T'}, C₆H₄), 2.72 (s, 6 H; N(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = -1.8 (Ge(CH₃)₃), 34.0 (CCH₂), 34.7 (CH₂CHN), 43.3 (N(CH₃)₂), 128.1 (C-2 und C-6, C₆H₄), 133.0 (C-3 und C-5, C₆H₄), 138.0 (CHN), 139.6 (C-4, C₆H₄), 141.5 (C-1, C₆H₄). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = -278.7 (NN(CH₃)₂), -30.4 (NN(CH₃)₂).

C ₁₄ H ₂₄ GeN ₂ (292.97)	Ber.	C 57.40	H 8.26	N 9.56
	Gef.	C 57.45	H 8.27	N 9.66

(4-Brombenzyloxy)dimethylphenylsilan (58)^[53]

Chlordimethylphenylsilan (15.0 g, 87.9 mmol) wurde bei 20 °C in einer Portion zu einer gerührten Lösung von (4-Bromphenyl)methanol (15.0 g, 80.2 mmol) und Triethylamin (9.00 g, 88.9 mmol) in Tetrahydrofuran (200 ml) gegeben und die resultierende Mischung 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C abgekühlt hatte, wurden Wasser (100 ml) und Diethylether (200 ml) zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt, um **58** (23.5 g, 73.1 mmol; 91% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 158 °C/0.5 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.41 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 4.65 (δ_A), 7.20 (δ_{RR'}) und 7.45 (δ_{TT'}) (A₂RR'TT'-System, ³J(R,T) = ³J(R',T') = 8.2 Hz, ⁴J(A,R) = ⁴J(A,R') = 0.8 Hz, ⁴J(R,R') = 2.2 Hz, ⁴J(T,T') = 2.2 Hz, ⁵J(A,T) = ⁵J(A,T') = 0.4 Hz, ⁵J(R,T') = ⁵J(R',T) = 0.4 Hz, 6 H; C₆H₄C(H_A)₂ (H-2_R/H-6_{R'} und H-3_T/H-5_{T'}, C₆H₄), 4.65 (δ_{AA'}), 7.20 (δ_B)

und 7.45 ($\delta_{XX'}$) (AA'BXX'-System, $^3J(A,B) = ^3J(A',B) = 7.5$ Hz, $^3J(A,X) = ^3J(A',X') = 7.4$ Hz, $^4J(A,A') = 1.3$ Hz, $^4J(X,X') = 1.3$ Hz, $^5J(A,X') = ^5J(A',X) = 0.7$ Hz, $^5J(B,X) = ^5J(B,X') = 1.4$ Hz, 5 H; C₆H₅ (H-2_X/H-6_{X'}, H-3_A/H-5_{A'}, und H-4_B)). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -1.8$ (Si(CH₃)₂), 64.5 (CH₂), 121.0 (C-4, C₆H₄), 128.2 (C-3 und C-5, C₆H₅), 128.6 (C-2 und C-6, C₆H₄), 130.1 (C-4, C₆H₅), 131.6 (C-3 und C-5, C₆H₄), 133.8 (C-2 und C-6, C₆H₅), 137.8 (C-1, C₆H₅), 140.5 (C-1, C₆H₄). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 9.3$.

C ₁₅ H ₁₇ BrOSi (321.29)	Ber.	C 56.08	H 5.33
	Gef.	C 56.08	H 5.35

[(4-Trimethylstannyl)phenyl]methanol (59)^[54]

Eine Lösung von **58** (14.2 g, 44.2 mmol) in Tetrahydrofuran (30 ml) wurde innerhalb von 40 min zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (1.20 g, 49.4 mmol) in Tetrahydrofuran (4 ml) getropft, wodurch die resultierende Reaktionsmischung permanent am Sieden gehalten wurde. Die Mischung wurde weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt, und nachdem sie sich innerhalb von 45 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde sie bei dieser Temperatur innerhalb von 30 min zu einer 1 M Lösung von Chlortrimethylstannan (44.2 ml, 44.2 mmol Me₃SnCl) in Tetrahydrofuran getropft. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 17 h bei 20 °C gerührt und dann nacheinander mit 1 M Salzsäure (100 ml) und Diethylether (100 ml) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 100 °C, 0.2 mbar) gereinigt, um **59** (8.80 g, 32.5 mmol; 74% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 0.29$ (s, 9 H; Sn(CH₃)₃), 1.79 (δ_A), 4.64 (δ_M), 7.33 ($\delta_{RR'}$) und 7.49 ($\delta_{TT'}$) (AM₂RR'TT'-System, $^3J(A,M') = 6.0$ Hz, $^3J(R,T) = ^3J(R',T') = 7.4$ Hz, $^4J(M,R) = ^4J(M,R') = 0.7$ Hz, $^4J(R,R') = 1.9$ Hz, $^4J(T,T') = 1.1$ Hz, $^5J(M,T) = ^5J(M,T') = 0.3$ Hz, $^5J(R,T') = ^5J(R',T) = 0.6$ Hz, 7 H; C₆H₄C(H_M)₂OH_A (H-2_R/H-6_{R'} und H-3_T/H-5_{T'}, C₆H₄)). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -9.6$ (Sn(CH₃)₃), 65.4 (CH₂), 126.9 (C-2 und C-6, C₆H₄), 136.3 (C-3 und C-5, C₆H₄), 141.5 (C-1, C₆H₄), 141.8 (C-4, C₆H₄). — ¹¹⁹Sn-NMR (186.5 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -27.9$.

C ₁₀ H ₁₆ OSn (270.95)	Ber.	C 44.33	H 5.95
	Gef.	C 44.34	H 5.87

[4-(Brommethyl)phenyl]trimethylstannan (60)^[55]

Tetrabrommethan (3.20 g, 9.65 mmol) wurde bei 0 °C in einer Portion zu einer gerührten Lösung von **59** (2.50 g, 9.23 mmol) und Triphenylphosphin (2.65 g, 10.1 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) gegeben. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 4 h bei dieser Temperatur gerührt, die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (97:3 v/v)) gereinigt, um **60** (2.12 g, 6.35 mmol; 69% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.30 (s, 9 H; Sn(CH₃)₃), 4.51 (δ_A), 7.36 (δ_{RR'}) und 7.50 (δ_{TT'}) (A₂RR'TT'-System, ³J(R,T) = ³J(R',T') = 7.4 Hz, ⁴J(A,R) = ⁴J(A,R') = 0.5 Hz, ⁴J(R,R') = 2.0 Hz, ⁴J(T,T') = 1.3 Hz, ⁵J(A,T) = ⁵J(A,T') = 0.4 Hz, ⁵J(R,T') = ⁵J(R',T) = 0.7 Hz, 6 H; C₆H₄C(H_A)₂ (H-2_T/H-6_{T'} und H-3_R/H-5_{R'}, C₆H₄)). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.6 (Sn(CH₃)₃), 34.3 (CH₂), 128.8 (C-3 und C-5, C₆H₄), 136.6 (C-2 und C-6, C₆H₄), 138.2 (C-4, C₆H₄), 143.7 (C-1, C₆H₄). — ¹¹⁹Sn-NMR (186.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = -26.6.

C ₁₀ H ₁₅ BrSn (333.84)	Ber.	C 35.98	H 4.53
	Gef.	C 36.17	H 4.65

3-[4-(Trimethylstannyl)phenyl]propanal-(dimethylhydrazon) (61)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1.95 ml, 4.88 mmol *n*-BuLi) wurde bei -78 °C innerhalb von 15 min zu einer gerührten Lösung von Diisopropylamin (510 mg, 5.04 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) getropft, und nachdem sich die Mischung innerhalb von 20 min auf 20 °C erwärmt hatte (Entstehung eines weißen Niederschlags), wurde **56** (435 mg, 5.05 mmol) bei -78 °C innerhalb von 5 min zugetropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 20 min auf 20 °C erwärmt hatte (Bildung eines weißen Niederschlags), wurde **60** (1.40 g, 4.19 mmol) bei -78 °C innerhalb von 5 min zugetropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden eine gesättigte wässrige Lösung von Natriumchlorid (50 ml) und Diethylether (100 ml) zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (4:1 v/v)) gereinigt, um **61** (1.33 g, 3.92 mmol; 94% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂):

$\delta = 0.27$ (s, 9 H; $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 2.49 ($\delta_{\text{AA}'}$), 2.76 ($\delta_{\text{DD}'}$), 6.62 (δ_{M}), 7.19 ($\delta_{\text{RR}'}$) und 7.41 ($\delta_{\text{TT}'}$) (AA'DD'MRR'TT'-System, $^2J(\text{A,A}') = 13.6$ Hz, $^2J(\text{D,D}') = 15.2$ Hz, $^3J(\text{A,D}) = ^3J(\text{A',D}') = 9.7$ Hz, $^3J(\text{A,D}') = ^3J(\text{A',D}) = 5.8$ Hz, $^3J(\text{A,M}) = ^3J(\text{A',M}) = 5.3$ Hz, $^3J(\text{R,T}) = ^3J(\text{R',T}') = 7.4$ Hz, $^4J(\text{D,R}) = ^4J(\text{D,R}') = ^4J(\text{D',R}) = ^4J(\text{D',R}') = 0.7$ Hz, $^4J(\text{R,R}') = 1.9$ Hz, $^4J(\text{T,T}') = 1.5$ Hz, $^5J(\text{D,T}) = ^5J(\text{D,T}') = ^5J(\text{D',T}) = ^5J(\text{D',T}') = 0.4$ Hz, $^5J(\text{R,T}') = ^5J(\text{R',T}) = 0.6$ Hz, 9 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_\text{D}\text{H}_\text{D'}\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{A'}\text{CH}_\text{M}\text{N}$ ($H\text{-}2_\text{R}/H\text{-}6_\text{R}'$ und $H\text{-}3_\text{T}/H\text{-}5_\text{T}'$, C_6H_4), 2.68 (s, 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -9.6$ ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 34.3 (CCH_2), 35.2 (CH_2CHN), 43.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 128.6 ($\text{C-}2$ und $\text{C-}6$, C_6H_4), 136.2 ($\text{C-}3$ und $\text{C-}5$, C_6H_4), 137.3 (CHN), 139.4 ($\text{C-}4$, C_6H_4), 141.2 ($\text{C-}1$, C_6H_4). — ^{15}N -NMR (50.7 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -278.8$ ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), -28.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). — ^{119}Sn -NMR (186.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -28.5$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Sn}$ (339.07)	Ber.	C 49.59	H 7.13	N 8.26
	Gef.	C 49.84	H 7.11	N 8.19

3-(Trichlorsilyl)-2-methylpropannitril (**64**)

Die Synthese wurde auf Basis der Patentliteratur [58] entwickelt. Eine Mischung aus Trichlorsilan (98.9 g, 730 mmol), 2-Methyl-2-propennitril (49.0 g, 730 mmol) und Dimethyltetradecylamin (8.82 g, 36.5 mmol) wurde im Autoklaven 2 h auf 140 °C erhitzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde die resultierende Mischung durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt, um **64** (123 g, 607 mmol; 83% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 57 °C/2 mbar. — ^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.84$ (δ_{K}), 0.87 (δ_{A}), 1.15 (δ_{B}) und 2.27 (δ_{M}) (ABMK_3 -System, $^2J(\text{A,B}) = 15.4$ Hz, $^3J(\text{A,M}) = 7.0$ Hz, $^3J(\text{B,M}) = 8.0$ Hz, $^3J(\text{K,M}) = 7.0$ Hz, 6 H; $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{CH}_\text{M}\text{C}(\text{H}_\text{K})_3$). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.0$ (CH_3), 20.3 (CH), 28.0 (CH_2), 121.2 (CN). — ^{15}N -NMR (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -129.3$. — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.0$.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NSi}$ (202.54)	Ber.	C 23.72	H 2.99	N 6.92
	Gef.	C 23.70	H 3.01	N 6.96

2-Methyl-3-(trimethylsilyl)propannitril (**65**)

Eine 3 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (247 ml, 741 mmol MeMgBr) wurde bei 0 °C innerhalb von 90 min zu einer gerührten Lösung von **64** (50.0 g, 247 mmol) in Diethylether (350 ml) getropft, und nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 17 h bei dieser Temperatur gerührt. Wasser (200 ml) wurde zugegeben,

die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt, um **65** (29.1 g, 206 mmol; 83% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 57 °C/12 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.04 (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.37 (δ_A), 0.68 (δ_B), 0.94 (δ_K) und 2.14 (δ_M) (ABMK₃-System, ²J(A,B) = 14.7 Hz, ³J(A,M) = 6.3 Hz, ³J(B,M) = 9.2 Hz, ³J(K,M) = 7.0 Hz, 6 H; CH_AH_BCH_MC(H_K)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -1.4 (Si(CH₃)₃), 21.3 (CH), 21.7 (CHCH₃), 22.3 (CH₂), 123.7 (CN). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = -133.1. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.5.

C ₇ H ₁₅ NSi (141.29)	Ber.	C 59.51	H 10.70	N 9.91
	Gef.	C 59.49	H 10.69	N 10.09

6,6-Diethoxy-2-methyl-1-(trimethylsilyl)hexan-3-on (**66**)

Eine Lösung von 3-Chlor-1,1-diethoxypropan (29.5 g, 177 mmol) in Diethylether (50 ml) wurde bei 10 °C innerhalb von 90 min zu einer kräftig gerührten Suspension von Lithium-Granulat (2.95 g, 425 mmol) in Diethylether (150 ml) getropft (für eine ähnliche Methode siehe Lit. [79]),^[80] und nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 17 h bei dieser Temperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und verworfen und das Filtrat wurde auf -20 °C gekühlt und bei dieser Temperatur innerhalb von 5 min tropfenweise mit **65** (10.0 g, 70.8 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 4 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend mit Wasser (300 ml) versetzt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von 1 M Salzsäure auf 6 eingestellt. Die resultierende Mischung wurde 30 min gerührt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (4 × 150 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) gewaschen und dann über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (4:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, 0.1 mbar) gereinigt, um **66** (13.0 g, 47.4 mmol; 67% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (600.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.09 (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.57 (δ_A), 1.10 (δ_B), 1.11 (δ_K) und 2.52 (δ_M) (ABMK₃-System, ²J(A,B) = 14.7 Hz, ³J(A,M) = 8.0 Hz, ³J(B,M) = 6.2 Hz, ³J(K,M) = 6.9 Hz, 6 H; CH_AH_BCH_MC(H_K)₃), 1.2277 (δ_X), 3.455 (δ_A) und 3.64 (δ_B) (ABX₃-System,

$^2J(A,B) = 9.4$ Hz, $^3J(A,X) = 7.0$ Hz, $^3J(B,X) = 7.0$ Hz, 5 H; $CH_AH_B C(H_X)_3$, 1.2284 (δ_X), 3.458 (δ_A) und 3.65 (δ_B) (ABX₃-System, $^2J(A,B) = 9.4$ Hz, $^3J(A,X) = 7.0$ Hz, $^3J(B,X) = 7.0$ Hz, 5 H; $CH_AH_B C(H_X)_3$, 2.1898 (δ_A), 2.1902 (δ_B), 2.55 (δ_M), 2.57 (δ_N) und 4.63 (δ_X) (ABMNX-System, $^2J(A,B) = 17.9$ Hz, $^2J(M,N) = 17.8$ Hz, $^3J(A,M) = 6.7$ Hz, $^3J(A,N) = 7.5$ Hz, $^3J(B,M) = 7.6$ Hz, $^3J(B,N) = 6.7$ Hz, $^3J(A,X) = 7.4$ Hz, $^3J(B,X) = 3.4$ Hz, 5 H; $CH_MH_NCH_AH_BCH_X$). — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.9$ (Si(CH₃)₃), 15.6 (C(OCH₂CH₃)₂), 19.6 (CHCH₃), 20.6 (SiCH₂), 28.1 (CH₂CH₂CH), 34.9 (CH₂CH₂CH), 42.6 (CHCH₃), 61.23 (OCH₂CH₃), 61.26 (OCH₂CH₃), 102.2 (CH₂CH₂CH), 212.3 (C(O)). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.0$.

C ₁₄ H ₃₀ O ₃ Si (274.48)	Ber.	C 61.26	H 11.02
	Gef.	C 61.29	H 11.07

Tebbe-Reagenz (67)

Das Tebbe-Reagenz wurde gemäß Lit. [59] dargestellt. Eine 2 M Lösung von Trimethylaluminium (200 ml, 400 mmol AlMe₃) wurde bei 0 °C innerhalb von 45 min zu einer gerührten Lösung von Titanocendichlorid (50.0 g, 201 mmol) in Toluol (150 ml) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 72 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt (0.001 mbar, 20 °C), und der Rückstand wurde in frisch entgastem Toluol (650 ml) gelöst. Die Konzentration des Reagenzes wurde durch Reaktion der Stammlösung (1 ml) mit 3,4-Dihydro-1*H*-naphthalin-2-on (135 mg, 923 μ mol) in Gegenwart von Pyridin (100 μ l) bestimmt. Nachdem die Mischung 17 h bei 20 °C gerührt wurde, wurden bei 0 °C nacheinander 1 M Natronlauge (500 μ l), Wasser (2 ml) und Diethylether (5 ml) zugetropft, und die resultierende organische Phase wurde dann gaschromatographisch untersucht. Das Chromatogramm der Mischung zeigte einen 20%igen Umsatz zu **75**. Demzufolge betrug die Konzentration des Reagenzes ungefähr 185 mM.

(6,6-Diethoxy-2-methyl-3-methylenhexyl)trimethylsilan (68)

Eine 185 mM Lösung des Tebbe-Reagenzes in Toluol (**67**) (400 ml, 74.0 mmol C₁₃H₁₈AlClTi) wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer gerührten Mischung aus **66** (20.0 g, 72.9 mmol), Pyridin (1 ml), Toluol (300 ml) und Tetrahydrofuran (60 ml) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 72 h bei dieser Temperatur gerührt und dann bei 0 °C innerhalb von 15 min tropfenweise mit 1 M Natronlauge (35 ml) versetzt. Die resultierende Mischung wurde über Kieselgel (900 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit

n-Pentan/Diethylether (9:1 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 70 °C, 0.03 mbar) gereinigt, um **68** (15.0 g, 55.0 mmol; 75% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.13 (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.67 (δ_A), 0.94 (δ_B), 1.18 (δ_E), 2.01 (δ_K), 2.02 (δ_L), 2.295 (δ_M), 2.304 (δ_N), 2.46 (δ_R), 4.63 (δ_U), 4.88 (δ_X) und 4.99 (δ_Y) (ABE₃KLMNRUXY-System, ²J(A,B) = 14.7 Hz, ²J(K,L) = 13.5 Hz, ²J(M,N) = 15.7 Hz, ²J(X,Y) = 1.5 Hz, ³J(A,R) = 8.0 Hz, ³J(B,R) = 6.5 Hz, ³J(E,R) = 6.8 Hz, ³J(M,K) = 10.7 Hz, ³J(M,L) = 5.4 Hz, ³J(N,K) = 5.3 Hz, ³J(N,L) = 10.8 Hz, ³J(K,U) = 5.7 Hz, ³J(L,U) = 5.5 Hz, ⁴J(M,X) = 1.4 Hz, ⁴J(M,Y) = 0.8 Hz, ⁴J(N,X) = 1.4 Hz, ⁴J(N,Y) = 0.9 Hz, ⁴J(R,Y) = 0.8 Hz, 13 H; CH_AH_BCH_R(C(H_E)₃)C(=CH_XH_Y)CH_MH_NCH_KH_LCH_U), 1.2444 (δ_X), 3.496 (δ_A) und 3.67 (δ_B) (ABX₃-System, ²J(A,B) = 9.3 Hz, ³J(A,X) = 7.1 Hz, ³J(B,X) = 7.0 Hz, 5 H; CH_AH_BC(H_X)₃), 1.2440 (δ_X), 3.497 (δ_A) und 3.68 (δ_B) (ABX₃-System, ²J(A,B) = 9.4 Hz, ³J(A,X) = 7.1 Hz, ³J(B,X) = 7.0 Hz, 5 H; CH_AH_BC(H_X)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -0.7 (Si(CH₃)₃), 15.6 (C(OCH₂CH₃)₂), 23.6 (CHCH₃), 24.2 (SiCH₂), 28.2 (CH₂CH₂CH), 32.5 (CH₂CH₂CH), 37.3 (CHCH₃), 60.72 (OCH₂CH₃), 60.73 (OCH₂CH₃), 102.8 (CH₂CH₂CH), 106.9 (C=CH₂), 156.4 (C=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.4.

C ₁₅ H ₃₂ O ₂ Si (272.50)	Ber.	C 66.11	H 11.84
	Gef.	C 66.37	H 11.73

6-Methyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptan-2-ol (**69**)

Eine 3 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (8.23 ml, 24.7 mmol MeMgBr) wurde bei 20 °C innerhalb von 30 min zu einer gerührten Lösung von **17b** (4.90 g, 24.7 mmol) in Diethylether (100 ml) getropft und die resultierende Mischung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (100 ml) wurde zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 100 °C, 0.2 mbar) gereinigt, um **69** als Mischung zweier Diastereomere (Verhältnis 1:1; 4.60 g, 21.5 mmol; 87% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, Daten für zwei Diastereomere (Mol-Verhältnis 1:1)): δ = 0.15 und 0.16 (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.68–0.74 und 0.68–0.74 (m, 1 H; SiCHH),

0.92–0.99 und 0.92–0.99 (m, 1 H; SiCHH), 1.146 und 1.150 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 3 H; OCHCH₃), 1.21 und 1.21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 3 H; SiCH₂CHCH₃), 1.2 und 1.2 (br. s, 1 H; OH), 1.57–1.72 und 1.57–1.72 (m, 2 H; CH₂CH₂CH), 2.08–2.17 und 2.08–2.17 (m, 1 H; CHHCH₂CH), 2.26–2.35 und 2.26–2.35 (m, 1 H; CHHCH₂CH), 2.43–2.52 und 2.43–2.52 (m, 1 H; CH₂CHCH₃), 3.66–3.75 und 3.66–3.75 (m, 1 H; CH₂CH₂CH), 4.86–4.88 und 4.86–4.88 (m, 1 H; C=CHH), 5.00–5.02 und 5.00–5.02 (m, 1 H; C=CHH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, Daten für zwei Diastereomere (Mol-Verhältnis 1:1): $\delta = -6.8$ und -6.8 (Si(CH₃)₃), 23.6 und 23.7 (SiCH₂CHCH₃), 23.87 und 23.89 (OCHCH₃), 24.20 und 24.24 (SiCH₂), 29.36 und 29.42 (CH₂CH₂CH), 37.18 und 37.21 (CH₂CHCH₃), 37.99 und 38.03 (CH₂CH₂CH), 67.6 und 67.7 (CH₂CH₂CH), 106.88 und 106.93 (C=CH₂), 156.72 und 156.73 (C=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, Daten für zwei Diastereomere (Mol-Verhältnis 1:1)): $\delta = 0.4$ und 0.4 .^[81] — Geruchsbeschreibung: Schwach, leicht wässrig-blumig, mit fruchtigen Facetten. — Schwellenwert: 119 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₂ H ₂₆ OSi (214.42)	Ber.	C 67.22	H 12.22
	Gef.	C 66.97	H 12.45

6-Methyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptan-2-on (**70**)

Pyridiniumchlorochromat (1.50 g, 6.96 mmol) wurde bei 20 °C innerhalb von 10 min zu einer gerührten Mischung aus **69** (1.00 g, 4.66 mmol), Celite (9.50 g) und Dichlormethan (100 ml) gegeben und die resultierende Mischung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung wurde über Celite (20 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit Dichlormethan eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 65 °C, 0.2 mbar) gereinigt, um **70** (752 mg, 3.54 mmol; 76% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.14$ (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.67 (δ_A), 0.90 (δ_B), 1.16 (δ_E), 2.30 (δ_K), 2.31 (δ_L), 2.39 (δ_M), 2.40 (δ_N), 2.42 (δ_R), 4.68 (δ_X) und 4.96 (δ_Y) (ABE₃KLMNRXY-System, $^2J(\text{A,B}) = 14.7$ Hz, $^2J(\text{K,L}) = 17.8$ Hz, $^2J(\text{M,N}) = 16.9$ Hz, $^2J(\text{X,Y}) = 1.3$ Hz, $^3J(\text{A,R}) = 8.0$ Hz, $^3J(\text{B,R}) = 6.5$ Hz, $^3J(\text{E,R}) = 6.8$ Hz, $^3J(\text{K,M}) = 9.0$ Hz, $^3J(\text{K,N}) = 7.0$ Hz, $^3J(\text{L,M}) = 4.9$ Hz, $^3J(\text{L,N}) = 9.9$ Hz, $^4J(\text{M,X}) = 2.5$ Hz, $^4J(\text{M,Y}) = 0.5$ Hz, $^4J(\text{N,X}) = 0.7$ Hz, $^4J(\text{N,Y}) = 1.6$ Hz, $^4J(\text{R,Y}) = 0.8$ Hz, 12 H; CH_AH_BCH_R(C(H_E)₃)C(=CH_XH_Y)CH_MH_NCH_KH_L), 1.78 (s, 3 H; C(O)CH₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -0.8$ (Si(CH₃)₃), 23.5 (CHCH₃), 24.0 (SiCH₂), 26.5 (CH₂CH₂C(O)), 29.3 (C(O)CH₃), 37.5 (CHCH₃), 41.7 (CH₂CH₂C(O)), 106.8 (C=CH₂), 155.7 (C=CH₂), 205.6 (C(O)).

— ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.4$. — Geruchsbeschreibung: Schwach, fettig-grüner gummiartiger Geruch mit leicht cremig-holzigen, blumigen Facetten nach (4-*tert*-Butylcyclohexyl)-acetat (**81**). — Schwellenwert: 443 ng l⁻¹ Luft.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (212.41)	Ber.	C 67.86	H 11.39
	Gef.	C 67.94	H 11.41

2,6-Dimethyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptan-2-ol (71)

Eine 3 M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether (1.00 ml, 3.00 mmol MeMgBr) wurde bei 20 °C innerhalb von 5 min zu einer gerührten Lösung von **70** (500 mg, 2.35 mmol) in Diethylether (30 ml) getropft und die resultierende Mischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (20 ml) wurde zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 105 °C, 0.2 mbar) gereinigt, um **71** (440 mg, 1.93 mmol; 82% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ (s, 9 H; Si(CH₃)₃), 0.74 (δ_{A}), 0.98 (δ_{B}), 1.23 (δ_{E}), 1.69 (δ_{K}), 1.70 (δ_{L}), 2.261 (δ_{M}), 2.2630 (δ_{N}), 2.51 (δ_{R}), 4.90 (δ_{X}) und 5.03 (δ_{Y}) (ABE₃KLMNRXY-System, $^2J(\text{A,B}) = 14.7$ Hz, $^2J(\text{K,L}) = 16.3$ Hz, $^2J(\text{M,N}) = 18.6$ Hz, $^2J(\text{X,Y}) = 1.6$ Hz, $^3J(\text{A,R}) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{B,R}) = 6.6$ Hz, $^3J(\text{E,R}) = 6.8$ Hz, $^3J(\text{K,M}) = 12.4$ Hz, $^3J(\text{K,N}) = 4.6$ Hz, $^3J(\text{L,M}) = 4.5$ Hz, $^3J(\text{L,N}) = 12.5$ Hz, $^4J(\text{M,X}) = 1.7$ Hz, $^4J(\text{M,Y}) = 1.0$ Hz, $^4J(\text{N,X}) = 1.3$ Hz, $^4J(\text{N,Y}) = 0.8$ Hz, $^4J(\text{R,Y}) = 0.8$ Hz, 12 H; $\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{B}\text{CH}_\text{R}(\text{C}(\text{H}_\text{E})_3)\text{C}(=\text{CH}_\text{X}\text{H}_\text{Y})\text{CH}_\text{M}\text{H}_\text{N}\text{CH}_\text{K}\text{H}_\text{L}$), 1.18 (s, 6 H; (CH₃)₂COH), OH nicht detektiert. — ^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.7$ (Si(CH₃)₃), 23.7 (CHCH₃), 24.3 (SiCH₂), 27.6 (CH₂CH₂CO), 29.4 (CH₃CO), 29.5 (CH₃CO), 37.4 (CHCH₃), 42.5 (CH₂CH₂CO), 70.0 (COH), 106.8 (C=CH₂), 157.1 (C=CH₂). — ^{29}Si -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.4$. — Geruchsbeschreibung: Relativ schwacher, grün-wurzelartiger Geruch. — Schwellenwert: 355 ng l⁻¹ Luft.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (228.45)	Ber.	C 68.35	H 12.35
	Gef.	C 68.42	H 12.53

2,6-Dimethyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptannitril (72)

Methansulfonylchlorid (353 mg, 3.08 mmol) wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 min zu einer gerührten Mischung aus **69** (600 mg, 2.80 mmol), Triethylamin (849 mg, 8.39 mmol) und Dichlormethan (50 ml) getropft und die resultierende Mischung 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt hatte, wurde *n*-Pentan (50 ml) zugegeben und der resultierende Niederschlag von der überstehenden Lösung abzentrifugiert (2300 g, 5 min, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) und verworfen. Die flüchtigen Bestandteile der resultierenden Lösung wurden unter vermindertem Druck (0.001 mbar, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h) entfernt, um das Zwischenprodukt **74** als Mischung zweier Diastereomere (Verhältnis 1:1; Rohprodukt, nicht weiter gereinigt) zu erhalten [$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , Daten für zwei Diastereomere (Mol-Verhältnis 1:1)): $\delta = 0.147$ und 0.153 (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $0.66\text{--}0.72$ und $0.66\text{--}0.72$ (m, 1 H; SiCHH), $0.88\text{--}0.95$ und $0.88\text{--}0.95$ (m, 1 H; SiCHH), 1.17 und 1.17 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 3 H; $\text{SiCH}_2\text{CHCH}_3$), 1.210 und 1.212 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 3 H; CH_3CHOS), $1.58\text{--}1.69$ und $1.58\text{--}1.69$ (m, 1 H; CH_2CHHCH), $1.77\text{--}1.88$ und $1.77\text{--}1.88$ (m, 1 H; CH_2CHHCH), $2.03\text{--}2.13$ und $2.03\text{--}2.13$ (m, 1 H; CHHCH_2CH), $2.15\text{--}2.25$ und $2.15\text{--}2.25$ (m, 1 H; CHHCH_2CH), 2.349 und 2.350 (s, 3 H; $\text{S}(\text{O})_2\text{CH}_3$), $2.36\text{--}2.46$ und $2.36\text{--}2.46$ (m, 1 H; $\text{SiCH}_2\text{CHCH}_3$), $4.71\text{--}4.79$ und $4.71\text{--}4.79$ (m, 1 H; CH_3CHOS), $4.76\text{--}4.79$ und $4.76\text{--}4.79$ (m, 1 H; $\text{C}=\text{CHH}$), $4.97\text{--}5.00$ und $4.97\text{--}5.00$ (m, 1 H; $\text{C}=\text{CHH}$)^[81]]. Verbindung **74** (Rohprodukt) wurde anschließend bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nacheinander mit Natriumcyanid (686 mg, 14.0 mmol) und 1,3-Dimethyltetrahydropyrimidin-2(1*H*)-on (80 ml) versetzt und die resultierende Mischung 6 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 20 min auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt hatte, wurde sie über Kieselgel^[78] (20 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel^[78] (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.5 mbar) gereinigt, um **72** als Mischung zweier Diastereomere (Verhältnis 1:1; 410 mg, 1.83 mmol; 65% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6 , Daten für zwei Diastereomere (Mol-Verhältnis 1:1)): $\delta = 0.14$ und 0.15 (s, 9 H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), $0.62\text{--}0.69$ und $0.62\text{--}0.69$ (m, 1 H; SiCHH), 0.843 und 0.845 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ Hz, 3 H; CH_3CHCN), $0.85\text{--}0.90$ und $0.85\text{--}0.90$ (m, 1 H; SiCHH), 1.12 und 1.13 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CH_2CHCH_3), $1.29\text{--}1.37$ und $1.29\text{--}1.37$ (m, 1 H; CH_2CHHCH), $1.44\text{--}1.54$ und $1.44\text{--}1.54$ (m, 1 H; CH_2CHHCH), $1.96\text{--}2.09$ und $1.96\text{--}2.09$ (m, 1 H; CHHCH_2CH), $2.01\text{--}2.09$ und $2.01\text{--}2.09$ (m, 1 H; CH_3CHCN), $2.14\text{--}2.24$ und $2.14\text{--}2.24$ (m, 1 H; CHHCH_2CH),

2.31–2.40 und 2.31–2.40 (m, 1 H; CH₂CHCH₃), 4.66–4.68 und 4.66–4.68 (m, 1 H; C=CHH), 4.93–4.95 und 4.93–4.95 (m, 1 H; C=CHH). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, Daten für zwei Diastereomere (Mol-Verhältnis 1:1)): δ = –0.7 und –0.7 (Si(CH₃)₃), 17.7 und 17.8 (CH₃CHCN), 23.4 und 23.4 (SiCH₂CHCH₃), 24.05 und 24.10 (CH₂CHCH₃), 25.25 und 25.26 (CH₃CHCN), 30.25 und 30.26 (CH₂CH₂CH), 32.6 und 32.7 (CH₂CH₂CH), 37.0 und 37.1 (CH₂CHCH₃), 107.6 und 107.7 (C=CH₂), 122.37 und 122.39 (CN), 155.0 und 155.1 (C=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆, Daten für zwei Diastereomere (Mol-Verhältnis 1:1)): δ = 0.5 und 0.5.^[81] — Geruchsbeschreibung: Sehr schwacher, öliger, tonartiger, leicht blumiger Geruch mit entfernt grünen Nuancen. — Schwellenwert: 750 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₃ H ₂₅ NSi (223.43)	Ber.	C 69.88	H 11.28	N 6.27
	Gef.	C 69.84	H 11.42	N 6.40

4-(Dimethyl(2,2-dimethylpropyl)silyl)pent-4-enal (**73**)

Eine Mischung aus **80** (890 mg, 3.47 mmol), Methanol (20 ml) und 0.5 M Salzsäure (7 ml) wurde 2 h bei 20 °C gerührt. Eine gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) wurde zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 135 °C, 0.2 mbar) gereinigt, um **73** (540 mg, 2.54 mmol; 73% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.21 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 0.81 (s, 2 H; SiCH₂), 1.08 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 2.18 ($\delta_{AA'}$), 2.37 ($\delta_{DD'}$), 5.45 (δ_U), 5.51 (δ_V) und 9.46 (δ_Z) (AA' DD' UVZ-System, ²*J*(A,A') = 15.0 Hz, ²*J*(D,D') = 14.1 Hz, ²*J*(U,V) = 2.3 Hz, ³*J*(A,D) = ³*J*(A',D') = 6.1 Hz, ³*J*(A,D') = ³*J*(A',D) = 8.9 Hz, ³*J*(A,Z) = ³*J*(A',Z) = 1.6 Hz, ⁴*J*(D,U) = ⁴*J*(D',U) = 1.4 Hz, ⁴*J*(D,V) = ⁴*J*(D',V) = 1.8 Hz, 7 H; C(=CH_UH_V)CH_DH_{D'}CH_AH_{A'}CH_Z). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –0.96 (Si(CH₃)₂), 27.3 (CH₂CH₂CH), 31.1 (C(CH₃)₃), 31.9 (SiCH₂), 33.0 (C(CH₃)₃), 42.4 (CH₂CH₂CH), 124.2 (C=CH₂), 150.7 (C=CH₂), 200.2 (CH₂CH₂CH). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = –5.9. — Geruchsbeschreibung: Aldehydiger metallisch-blumiger Geruch mit öligen Aspekten und schwachen tonartigen Nuancen. — Schwellenwert: 29.7 ng l⁻¹ Luft.

C ₁₂ H ₂₄ OSi (212.41)	Ber.	C 67.86	H 11.39
	Gef.	C 67.79	H 11.60

6-Methyl-5-methylen-7-(trimethylsilyl)heptan-2-yl-methansulfonat (74)

Siehe Synthesevorschrift von **72**.

2-Methylen-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (75)^[60]

Eine 185 mM Lösung des Tebbe-Reagenzes in Toluol (**67**) (111 ml, 20.5 mmol C₁₃H₁₈AlClTi) wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer gerührten Mischung von 3,4-Dihydro-1*H*-naphthalin-2-on (3.00 g, 20.5 mmol), Pyridin (200 µl), Toluol (50 ml) und Tetrahydrofuran (15 ml) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 5 h bei dieser Temperatur gerührt und dann bei 0 °C innerhalb von 15 min tropfenweise mit 1 M Natronlauge (15 ml) versetzt. Die resultierende Mischung wurde über Kieselgel (300 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Pentan eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 80 °C, 6 mbar) gereinigt, um **75** (2.10 g, 15.9 mmol; 78% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.45–2.50 (m, 2 H; *H*-3), 2.83–2.87 (m, 2 H; *H*-4), 3.53 (m, 2 H; *H*-1), 4.84–4.86 (m, 1 H; C=CHH), 4.87–4.89 (m, 1 H; C=CHH), 7.02–7.17 (m, 4 H; *H*-5, *H*-6, *H*-7 und *H*-8). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 31.5 (*C*-4), 32.2 (*C*-3), 37.5 (*C*-1), 108.3 (C=CH₂), 125.9 (*C*-8), 126.3 (*C*-5), 128.6 (*C*-7), 128.8 (*C*-6), 136.9 (*C*-8a), 137.5 (*C*-4a), 146.2 (*C*-2).

C ₁₁ H ₁₂ (144.22)	Ber.	C 91.61	H 8.39
	Gef.	C 91.42	H 8.48

4-Brompent-4-enal-(dimethylhydrazon) (76)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (115 ml, 288 mmol *n*-BuLi) wurde bei –78 °C innerhalb von 30 min zu einer gerührten Lösung von Diisopropylamin (30.5 g, 301 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) getropft, und nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde **56** (25.9 g, 301 mmol) bei –78 °C innerhalb von 30 min zugetropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte (Bildung eines weißen Niederschlags), wurde eine Lösung von 2,3-Dibromprop-1-en (50.0 g, 250 mmol) in Tetrahydrofuran (400 ml) bei –78 °C innerhalb von 40 min zugetropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden eine gesättigte wässrige Natriumchlorid-Lösung (300 ml) und Diethylether (300 ml) zugegeben,

die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3×200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt, um **76** (43.5 g, 212 mmol; 85% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 88 °C/10 mbar. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.50$ ($\delta_{\text{AA}'}$), 2.57 ($\delta_{\text{DD}'}$), 2.368 (δ_{U}), 2.371 (δ_{V}) und 6.32 (δ_{Z}) (AA'DD'UVZ-System, $^2J(\text{A,A}') = 15.1$ Hz, $^2J(\text{D,D}') = 14.9$ Hz, $^2J(\text{U,V}) = 1.7$ Hz, $^3J(\text{A,D}) = ^3J(\text{A}',\text{D}') = 8.8$ Hz, $^3J(\text{A,D}') = ^3J(\text{A}',\text{D}) = 6.1$ Hz, $^3J(\text{A,Z}) = ^3J(\text{A}',\text{Z}) = 4.9$ Hz, $^4J(\text{D,U}) = ^4J(\text{D}',\text{U}) = 1.2$ Hz, $^4J(\text{D,V}) = ^4J(\text{D}',\text{V}) = 0.6$ Hz, 7 H; $\text{C}(=\text{CH}_\text{U}\text{H}_\text{V})\text{CH}_\text{D}\text{H}_\text{D}'\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{A}'\text{CH}_\text{Z}$), 2.59 (s, 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.7$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 39.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 42.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 116.8 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 135.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 134.2 ($\text{C}=\text{CH}_2$). — $^{15}\text{N-NMR}$ (50.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -278.8$ ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), -24.1 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrN}_2$ (205.10)	Ber.	C 40.99	H 6.39	N 13.66
	Gef.	C 40.88	H 6.50	N 13.50

4-Brompent-4-enal (**77**)^[61]

Eine Mischung aus **76** (10.0 g, 48.8 mmol), 1 M Salzsäure (240 ml) und *n*-Pentan (60 ml) wurde 17 h bei 20 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit *n*-Pentan (3×100 ml) extrahiert und verworfen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 ml) gewaschen und dann über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Pentan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 60 °C, 10 mbar) gereinigt, um **77** (6.50 g, 39.9 mmol; 82% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.02$ ($\delta_{\text{AA}'}$), 2.39 ($\delta_{\text{DD}'}$), 5.21 (δ_{U}), 5.26 (δ_{V}) und 9.18 (δ_{Z}) (AA'DD'UVZ-System, $^2J(\text{A,A}') = 8.7$ Hz, $^2J(\text{D,D}') = 11.4$ Hz, $^2J(\text{U,V}) = 1.9$ Hz, $^3J(\text{A,D}) = ^3J(\text{A}',\text{D}') = 6.1$ Hz, $^3J(\text{A,D}') = ^3J(\text{A}',\text{D}) = 8.5$ Hz, $^3J(\text{A,Z}) = ^3J(\text{A}',\text{Z}) = 1.1$ Hz, $^4J(\text{D,U}) = ^4J(\text{D}',\text{U}) = 1.2$ Hz, $^4J(\text{D,V}) = ^4J(\text{D}',\text{V}) = 0.5$ Hz, 7 H; $\text{C}(=\text{CH}_\text{U}\text{H}_\text{V})\text{CH}_\text{D}\text{H}_\text{D}'\text{CH}_\text{A}\text{H}_\text{A}'\text{CH}_\text{Z}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.9$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 41.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 117.5 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 132.8 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 198.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}$ (163.01)	Ber.	C 36.84	H 4.33
	Gef.	C 36.92	H 4.42

2-(3-Brombut-3-en-1-yl)-1,3-dioxolan (78)^[61b,61c]

Eine Mischung aus **77** (8.00 g, 49.1 mmol), 1,2-Ethandiol (9.20 g, 148 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (420 mg, 2.44 mmol) und *n*-Hexan (200 ml) wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt und das entstehende Wasser mittels Wasserabscheider entfernt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde eine kalte (10 °C) gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 ml) zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit *n*-Hexan (3 × 50 ml) extrahiert und verworfen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel^[78] (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v)) gereinigt, um **78** (9.50 g, 45.9 mmol; 93% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.03 (δ_{AA'}), 2.62 (δ_{DD'}), 4.84 (δ_M), 5.34 (δ_X) und 5.36 (δ_Y) (AA'DD'MXY-System, ²J(A,A') = 15.2 Hz, ²J(D,D') = 13.8 Hz, ²J(X,Y) = 1.7 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 5.5 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 10.1 Hz, ³J(A,M) = ³J(A',M) = 4.6 Hz, ⁴J(D,X) = ⁴J(D',X) = 0.5 Hz, ⁴J(D,Y) = ⁴J(D',Y) = 1.2 Hz, 7 H; C(=CH_XH_Y)CH_DH_{D'}CH_AH_{A'}CH_M), 3.41 (δ_{AA'}) und 3.62 (δ_{BB'}) (AA'BB'-System, ²J(A,B) = ²J(A',B') = 7.7 Hz, ³J(A,A') = 6.9 Hz, ³J(A,B') = ³J(A',B) = 6.1 Hz, ³J(B,B') = 7.3 Hz, 4 H; OCH_AH_BCH_{A'}H_{B'}O). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 32.9 (CH₂CH₂CH), 36.3 (CH₂CH₂CH), 64.8 (OCH₂CH₂O), 103.2 (CH₂CH₂CH), 116.7 (C=CH₂), 134.2 (C=CH₂).

C₇H₁₁BrO₂ (207.07) Ber. C 40.60 H 5.35

 Gef. C 40.46 H 5.44

Chlordimethyl(2,2-dimethylpropyl)silan (79)

1-Chlor-2,2-dimethylpropan (3.00 g, 28.1 mmol) wurde innerhalb von 5 min zu einer siedenden Suspension von Lithium-Pulver (3.65 g, 526 mmol) in Benzol (180 ml) getropft. Die Heizquelle wurde entfernt, die Reaktionsmischung durch tropfenweise Zugabe (ca. 30 min) von 1-Chlor-2,2-dimethylpropan (11.0 g, 103 mmol) permanent am Sieden gehalten und anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C abgekühlt hatte, wurden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, mit Diethylether (2 × 20 ml) gewaschen und verworfen. Das Filtrat (inklusive Waschlösungen) wurde bei 0 °C innerhalb von 2 h zu einer gerührten Lösung von Dichlordimethylsilan (100 g, 775 mmol) in Diethylether (400 ml) getropft, und nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 17 h bei dieser Temperatur gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, mit Diethylether (3 × 50 ml) gewaschen

und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Waschlösungen) wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation unter Atmosphärendruck gereinigt, um **79** (16.9 g, 103 mmol; 79% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 146 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.41 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 0.97 (s, 2 H; SiCH₂), 1.05 (s, 9 H; C(CH₃)₃). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 4.2 (Si(CH₃)₂), 30.7 (C(CH₃)₃), 32.7 (C(CH₃)₃), 36.0 (SiCH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 28.9.

C ₇ H ₁₇ ClSi (164.75)	Ber.	C 51.03	H 10.40
	Gef.	C 51.12	H 10.22

(4-(1,3-Dioxolan-2-yl)but-1-en-2-yl)dimethyl(2,2-dimethylpropyl)silan (80)

Eine 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (24.2 ml, 38.7 mmol *t*-BuLi) wurde bei –78 °C innerhalb von 20 min zu einer gerührten Lösung von **78** (4.00 g, 19.3 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) getropft und die resultierende Mischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde eine Lösung von **79** (3.18 g, 19.3 mmol) in Tetrahydrofuran (15 ml) bei –78 °C innerhalb von 15 min zugegeben und die resultierende Mischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 17 h bei dieser Temperatur gerührt. Wasser (100 ml) wurde zur Reaktionsmischung gegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Ethylacetat (85:15 v/v)) gereinigt, um **80** (3.70 g, 14.4 mmol; 75% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.29 (s, 6 H; Si(CH₃)₂), 0.89 (s, 2 H; SiCH₂), 1.10 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 2.11 (δ_{AA'}), 2.58 (δ_{DD'}), 4.99 (δ_M), 5.53 (δ_X) und 5.78 (δ_Y) (AA'DD'MXY-System, ²J(A,A') = 14.1 Hz, ²J(D,D') = 15.7 Hz, ²J(X,Y) = 2.7 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 5.1 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 11.3 Hz, ³J(A,M) = ³J(A',M) = 4.8 Hz, ⁴J(D,X) = ⁴J(D',X) = 1.2 Hz, ⁴J(D,Y) = ⁴J(D',Y) = 1.7 Hz, 7 H; C(=CH_XH_Y)CH_DH_{D'}CH_AH_{A'}CH_M), 3.50 (δ_{AA'}) und 3.67 (δ_{BB'}) (AA'BB'-System, ²J(A,B) = ²J(A',B') = 7.7 Hz, ³J(A,A') = 6.9 Hz, ³J(A,B') = ³J(A',B) = 6.1 Hz, ³J(B,B') = 7.4 Hz, 4 H; OCH_AH_BCH_{A'}H_{B'}O). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = –0.76 (Si(CH₃)₂), 30.0 (CH₂CH₂CH), 31.2 (C(CH₃)₃), 32.1 (SiCH₂), 33.0 (C(CH₃)₃),

33.8 (CH₂CH₂CH), 64.8 (OCH₂CH₂O), 104.5 (CH₂CH₂CH), 124.3 (C=CH₂), 151.9 (C=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -6.1.

C ₁₄ H ₂₈ O ₂ Si (256.46)	Ber.	C 65.57	H 11.00
	Gef.	C 65.23	H 10.86

Dimethyldivinylsilan (82)^[62]

Eine 1.6 M Lösung von Vinylmagnesiumchlorid (1.07 l, 1.71 mol CH₂=CHMgCl) wurde bei 0 °C innerhalb von 3 h zu einer gerührten Lösung von Dichlordimethylsilan (200 g, 1.55 mol) in Diethylether (600 ml) getropft und die resultierende Mischung 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde Wasser (500 ml) zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (5 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck über eine Drehbandkolonne entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation unter Atmosphärendruck über eine Drehbandkolonne gereinigt, um **82** (150 g, 1.34 mol; 86% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 78 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.24 (s, 6 H; CH₃), 5.83 (δ_A), 6.06 (δ_B) und 6.28 (δ_C) (ABC-System, ²J(A,B) = 3.8 Hz, ³J(A,C) = 20.3 Hz, ³J(B,C) = 14.7 Hz, 6 H; CH_C=CH_AH_B). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = -3.2 (CH₃), 132.5 (CH₂), 138.1 (CH). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = -13.8.

C ₆ H ₁₂ Si (112.25)	Ber.	C 64.20	H 10.78
	Gef.	C 64.27	H 10.79

3,3'-(Dimethylsilandiyl)dipropenal (83)

Eine Mischung aus **82** (5.00 g, 44.5 mmol), Triphenylphosphin (584 mg, 2.23 mmol), (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I) (80 mg, 310 μmol) und Benzol (30 ml) wurde in einem Autoklaven 7 h bei 80 °C unter einer Wasserstoff- (45 bar) und Kohlenmonoxid-Atmosphäre (45 bar) gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde sie über Kieselgel (30 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck (5 mbar) entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Diethylether (50 ml) und Wasser (50 ml) suspendiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 30 ml) extrahiert und verworfen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck

1-(5,5-Dimethyl-5-silacyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-ol (85)

4-Brom-1-buten (11.4 g, 84.4 mmol) wurde innerhalb von 30 min zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (2.60 g, 107 mmol) in Diethylether (130 ml) getropft, wodurch die resultierende Reaktionsmischung permanent am Sieden gehalten wurde. Die Mischung wurde eine weitere h unter Rückfluss erhitzt, und nachdem sie sich innerhalb von 20 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde sie bei −10 °C innerhalb von 30 min zu einer gerührten Lösung von **84** (8.70 g, 56.4 mmol) in Diethylether (180 ml) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie eine weitere h bei dieser Temperatur gerührt, eine gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (150 ml) wurde zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (7:3 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 130 °C, 0.01 mbar) gereinigt, um **85** (10.9 g, 51.8 mmol; 92% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.11 (s, 3 H; CH₃), 0.13 (s, 3 H; CH₃), 0.63–0.74 (m, 2 H; H-4), 1.06–1.35 (m, 2 H; H-6), 1.1 (br. s, 1 H; OH), 1.67–1.80 (m, 2 H; CH₂CHOH), 2.15–2.26 (m, 2 H; CH₂CH=CH₂), 2.24–2.31 (m, 2 H; H-3), 3.93–3.98 (m, 1 H; CHOH), 5.09–5.14 (m, 1 H; CH₂CH=CHH), 5.17–5.23 (m, 1 H; CH₂CH=CHH), 5.68–5.73 (m, 1 H; H-2), 5.91–6.01 (m, 1 H; CH₂CH=CH₂).^[82] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = −2.5 (CH₃), −2.4 (CH₃), 10.4 (C-4), 11.1 (C-6), 22.7 (C-3), 30.6 (CH₂CH=CH₂), 34.5 (CH₂CHOH), 77.6 (CHOH), 114.6 (CH₂CH=CH₂), 125.2 (C-2), 139.0 (CH₂CH=CH₂), 140.1 (C-1). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = −2.7.

C₁₂H₂₂OSi (210.39) Ber. C 68.51 H 10.54

Gef. C 68.48 H 10.82

1,1-Divinylsilolan (86)

Eine Lösung von 1,4-Dibrombutan (124 g, 574 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) wurde innerhalb von 1 h zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (28.0 g, 1.15 mol) in Tetrahydrofuran (100 ml) getropft, wodurch die resultierende Reaktionsmischung permanent am Sieden gehalten wurde. Die Mischung wurde weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt, und nachdem sie sich innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde sie bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer gerührten Lösung von Dichlordivinylsilan (80.0 g, 523 mmol) in Tetrahydrofuran (250 ml)

getropft. Nachdem sich die resultierende Mischung innerhalb von 20 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt, Wasser (300 ml) wurde zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (4 × 200 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt, um **86** (67.0 g, 485 mmol; 93% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 84 °C/100 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.85 (δ_{AA'A''A'''}) und 1.71 (δ_{XX'X''X'''}) (AA'A''A'''XX'X''X'''-System, ²J(A,A') = ²J(A',A'') = 14.6 Hz, ²J(X,X') = ²J(X',X'') = 11.1 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X') = 7.9 Hz, ³J(A,X'') = ³J(A',X''') = 7.0 Hz, ³J(A'',X) = ³J(A''',X') = 6.4 Hz, ³J(A'',X'') = ³J(A''',X''') = 7.7 Hz, ³J(X,X') = 4.3 Hz, ³J(X,X'') = ³J(X',X'') = 7.6 Hz, ³J(X'',X''') = 5.6 Hz, ⁴J(A,X') = ⁴J(A',X) = 1.5 Hz, ⁴J(A,X'') = ⁴J(A',X'') = 0.6 Hz, ⁴J(A'',X') = ⁴J(A''',X) = 0.1 Hz, ⁴J(A'',X'') = ⁴J(A''',X'') = 0.1 Hz, 8 H; SiCH_AH_{A'}·CH_XH_{X'}·CH_{X''}H_{X'''}·CH_AH_{A'}), 5.87 (δ_A), 6.08 (δ_B) und 6.31 (δ_C) (ABC-System, ²J(A,B) = 3.8 Hz, ³J(A,C) = 20.3 Hz, ³J(B,C) = 14.6 Hz, 6 H; CH_C=CH_AH_B).^[74] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 11.1 (C-2 und C-5), 27.6 (C-3 und C-4), 133.4 (CH=CH₂), 136.2 (CH=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 2.4.

C ₈ H ₁₄ Si (138.28)	Ber.	C 69.49	H 10.20
	Gef.	C 69.49	H 10.30

3,3'-(Silolan-1,1-diyl)dipropanal (**87**)

Eine Mischung aus **86** (8.00 g, 57.9 mmol), Triphenylphosphin (760 mg, 2.90 mmol), (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I) (105 mg, 407 μmol) und Benzol (30 ml) wurde in einem Autoklaven 7 h bei 80 °C unter einer Wasserstoff- (45 bar) und Kohlenmonoxid-Atmosphäre (45 bar) gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde sie über Kieselgel (15 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (1:1 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck (5 mbar) entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Diethylether (100 ml) und Wasser (50 ml) suspendiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen, und die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (5 mbar) entfernt und der Rückstand durch rasche Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 170 °C, 0.01 mbar) gereinigt. Das Destillat wurde dann durch eine zweite Kugelrohrdestillation

(Ofentemperatur 120 °C, 0.01 mbar) weiter gereinigt, um **87** (1.20 g, 6.05 mmol; 10% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.44 (δ_{AA'A''A'''}) und 1.55 (δ_{XX'X''X'''}) (AA'A''A'''XX'X''X'''-System, ²J(A,A') = ²J(A',A'') = 14.4 Hz, ²J(X,X') = ²J(X',X'') = 11.3 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X') = 7.9 Hz, ³J(A,X'') = ³J(A',X''') = 7.1 Hz, ³J(A'',X) = ³J(A''',X') = 6.3 Hz, ³J(A'',X'') = ³J(A''',X''') = 7.8 Hz, ³J(X,X') = 4.5 Hz, ³J(X,X'') = ³J(X',X'') = 7.4 Hz, ³J(X'',X''') = 5.6 Hz, ⁴J(A,X') = ⁴J(A',X) = 1.5 Hz, ⁴J(A,X'') = ⁴J(A',X'') = 0.6 Hz, ⁴J(A'',X') = ⁴J(A''',X) = 0.1 Hz, ⁴J(A'',X'') = ⁴J(A''',X'') = 0.1 Hz, 8 H; SiCH_AH_{A'}·CH_XH_{X'}·CH_{X''}H_{X'''}·CH_AH_{A''}), 0.59 (δ_{AA'}), 1.89 (δ_{DD'}) und 9.43 (δ_X) (AA'DD'X-System, ²J(A,A') = 15.4 Hz, ²J(D,D') = 12.6 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 5.5 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 10.8 Hz, ³J(D,X) = ³J(D',X) = 1.4 Hz, 10 H; CH_AH_{A'}·CH_DH_{D'}·CH_X).^[74] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 5.0 (CH₂CH₂CH), 10.1 (C-2 und C-5), 27.5 (C-3 und C-4), 38.4 (CH₂CH), 200.6 (CHO). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 21.8.

C ₁₀ H ₁₈ O ₂ Si (198.34)	Ber.	C 60.56	H 9.15
	Gef.	C 60.49	H 9.36

5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-carbaldehyd (**88**)

Eine Mischung aus **86** (13.6 g, 98.3 mmol), Triphenylphosphin (1.29 g, 4.92 mmol), (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I) (178 mg, 690 μmol) und Benzol (50 ml) wurde in einem Autoklaven 7 h bei 80 °C unter einer Wasserstoff- (45 bar) und Kohlenmonoxid-Atmosphäre (45 bar) gerührt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde sie (inklusive **87** als Zwischenprodukt) dann bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer 0.5 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (300 ml, 150 mmol HCl) getropft und die resultierende Mischung 18 h bei 20 °C ungestört aufbewahrt. Die Mischung wurde über Kieselgel (180 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (1:1 v/v) eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (7:3 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 110 °C, 0.02 mbar) gereinigt, um **88** (5.88 g, 32.6 mmol; 33% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.54 (δ_{AA'}), 0.55 (δ_{BB'}), 1.59 (δ_{XX'}) und 1.60 (δ_{YY'}) (AA'BB'XX'YY'-System, ²J(A,B) = ²J(A',B') = 10.3 Hz, ²J(X,Y) = ²J(X',Y') = 13.2 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X') = 7.7 Hz, ³J(A,Y) = ³J(A',Y') = 6.7 Hz, ³J(B,X) = ³J(B',X') = 7.0 Hz, ³J(B,Y) = ³J(B',Y') = 7.8 Hz, ³J(X,X') = 5.1 Hz, ³J(X,Y') = ³J(X',Y) = 7.8 Hz, ³J(Y,Y') = 4.8 Hz, ⁴J(A,X') = ⁴J(A',X) = 0.2 Hz, ⁴J(A,Y') = ⁴J(A',Y)

= 0.03 Hz, ${}^4J(\text{B}, \text{X}') = {}^4J(\text{B}', \text{X}) = 0.01$ Hz, ${}^4J(\text{B}, \text{Y}') = {}^4J(\text{B}', \text{Y}) = 0.4$ Hz, 8 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_B\text{CH}_X\text{H}_Y\text{CH}_X'\text{H}_Y'\text{CH}_A'\text{H}_B'$), 0.60 ($\delta_{AA'}$), 1.64 ($\delta_{DD'}$), 2.19 ($\delta_{HH'}$) und 6.21 (δ_X) (AA'DD'HH'X-System, ${}^2J(\text{A}, \text{A}') = 12.4$ Hz, ${}^2J(\text{D}, \text{D}') = 12.4$ Hz, ${}^2J(\text{H}, \text{H}') = 15.2$ Hz, ${}^3J(\text{A}, \text{H}) = {}^3J(\text{A}', \text{H}') = 6.3$ Hz, ${}^3J(\text{A}, \text{H}') = {}^3J(\text{A}', \text{H}) = 7.5$ Hz, ${}^3J(\text{H}, \text{X}) = {}^3J(\text{H}', \text{X}) = 4.9$ Hz, ${}^4J(\text{D}, \text{X}) = {}^4J(\text{D}', \text{X}) = 1.5$ Hz, ${}^5J(\text{D}, \text{H}) = {}^5J(\text{D}', \text{H}') = 2.0$ Hz, ${}^5J(\text{D}, \text{H}') = {}^5J(\text{D}', \text{H}) = 1.3$ Hz, 7 H; $\text{SiCH}_A\text{H}_A'\text{CH}_H\text{H}_H'\text{CH}_X=\text{CCH}_D\text{H}_D'$), 9.42 (s, 1 H; CHO).^[74] — ${}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.2$ (C-6), 8.0 (C-10), 11.1 (C-1 und C-4), 24.5 (C-9), 27.2 (C-2 und C-3), 141.4 (C-7), 152.5 (C-8), 193.8 (CHO). — ${}^{29}\text{Si}$ -NMR (99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.9$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OSi}$ (180.32)	Ber.	C 66.61	H 8.94
	Gef.	C 66.38	H 9.02

1-(5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-ol (89)

4-Brom-1-buten (15.4 g, 114 mmol) wurde innerhalb von 30 min zu einer Suspension von Magnesium-Spänen (3.70 g, 152 mmol) in Diethylether (150 ml) getropft, wodurch die resultierende Reaktionsmischung permanent am Sieden gehalten wurde. Die Mischung wurde eine weitere h unter Rückfluss erhitzt, und nachdem sie sich innerhalb von 20 min auf 20 °C abgekühlt hatte, wurde sie bei −10 °C innerhalb von 30 min zu einer gerührten Lösung von **88** (13.7 g, 76.0 mmol) in Diethylether (250 ml) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 30 min auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie eine weitere h bei dieser Temperatur gerührt, eine gesättigte wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (200 ml) wurde zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (7:3 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 170 °C, 0.02 mbar) gereinigt, um **89** (15.5 g, 65.6 mmol; 86% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. — ${}^1\text{H}$ -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.63$ –0.74 (m, 4 H; *H*-1 und *H*-4), 0.75–0.83 (m, 2 H; *H*-10), 1.19–1.47 (m, 2 H; *H*-6), 1.64–1.82 (m, 7 H; *H*-2, *H*-3, OH und CH_2CHOH), 2.13–2.33 (m, 4 H; *H*-9 und $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.95–4.00 (m, 1 H; CHOH), 5.08–5.13 (m, 1 H; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHH}$), 5.16–5.22 (m, 1 H; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHH}$), 5.72–5.76 (m, 1 H; *H*-8), 5.90–6.00 (m, 1 H; $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).^[82] — ${}^{13}\text{C}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.2$ (C-10), 9.8 (C-6), 11.6 (C-1 oder C-4), 11.7 (C-1 oder C-4), 23.0 (C-9), 27.4 (C-2 oder C-3), 27.5 (C-2 oder C-3), 30.6

(CH₂CHOH), 34.5 (CH₂CH=CH₂), 77.5 (CHOH), 114.7 (CH₂CH=CH₂), 125.6 (C-8), 139.0 (CH₂CH=CH₂), 140.4 (C-7). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 14.9.

C ₁₄ H ₂₄ OSi (236.43)	Ber.	C 71.12	H 10.23
	Gef.	C 71.29	H 10.40

1-(Spiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (90a)

Verbindung **90a** wurden durch Anwendung der für **90b** beschriebenen Synthesemethode erhalten.

Smp. 134 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.508 (δ_{AA'}), 2.19 (δ_{DD'}), 2.56 (δ_{HH'}) und 6.09 (δ_X) (AA'DD'HH'X-System, ²J(A,A') = 10.7 Hz, ²J(D,D') = 9.9 Hz, ²J(H,H') = 17.2 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 6.3 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 6.3 Hz, ³J(D,X) = ³J(D',X) = 4.1 Hz, ⁴J(H,X) = ⁴J(H',X) = 1.5 Hz, ⁵J(D,H) = ⁵J(D',H') = 2.0 Hz, ⁵J(D,H') = ⁵J(D',H) = 2.1 Hz, 7 H; CCH_AH_{A'}CH_DH_{D'}CH_X=CCH_HH_{H'}), 1.511 (δ_{AA'}), 1.60 (δ_{BB'}), 1.75 (δ_{XX'}) und 1.84 (δ_{YY'}) (AA'BB'XX'YY'-System, ²J(A,B) = ²J(A',B') = 12.9 Hz, ²J(X,Y) = ²J(X',Y') = 12.9 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X') = 8.5 Hz, ³J(A,Y) = ³J(A',Y') = 6.7 Hz, ³J(B,X) = ³J(B',X') = 6.1 Hz, ³J(B,Y) = ³J(B',Y') = 8.3 Hz, ³J(X,X') = 8.2 Hz, ³J(X,Y') = ³J(X',Y) = 6.2 Hz, ³J(Y,Y') = 8.3 Hz, ⁴J(A,X') = ⁴J(A',X) = 0.3 Hz, ⁴J(A,Y') = ⁴J(A',Y) = 0.4 Hz, ⁴J(B,X') = ⁴J(B',X) = 0.5 Hz, ⁴J(B,Y') = ⁴J(B',Y) = 0.3 Hz, 8 H; CCH_AH_BCH_XH_YCH_{X'}H_{Y'}CH_{A'}H_{B'}), 2.19 (δ_{AA'}), 2.41 (δ_{DD'}), 5.12 (δ_F), 5.21 (δ_M) und 5.86 (δ_X) (AA'DD'FMX-System, ²J(A,A') = 13.4 Hz, ²J(D,D') = 13.5 Hz, ²J(F,M) = 1.5 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 6.1 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 10.2 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X) = 6.8 Hz, ³J(F,X) = 10.1 Hz, ³J(M,X) = 17.0 Hz, ⁴J(A,F) = ⁴J(A',F) = 1.1 Hz, ⁴J(A,M) = ⁴J(A',M) = 1.5 Hz, 7 H; CH_DH_{D'}CH_AH_{A'}CH_X=CH_FH_M), 7.68 (δ_A), 7.81 (δ_D), 8.94 (δ_M) und 11.2 (δ_X) (ADMX-System, ³J(A,D) = 9.5 Hz, ⁴J(D,M) = 2.6 Hz, ⁵J(D,X) = 0.7 Hz, 4 H; C₆H₃(NO₂)₂NH_X (H-3_M, H-5_D, H-6_A)).^[74] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 24.9 (C-2 und C-3, 5-Spiro[4.5]dec-7-en-7-yl (= 5-Spiro)), 25.1 (C-9, 5-Spiro), 25.5 (C(N)CH₂), 30.5 (CH₂CH=CH₂), 33.4 (C-10, 5-Spiro), 37.5 (C-6, 5-Spiro), 38.6 (C-1 und C-4, 5-Spiro), 41.4 (C-5, 5-Spiro), 115.9 (C-6, C₆H₃(NO₂)₂), 116.7 (CH₂CH=CH₂), 123.4 (C-3, C₆H₃(NO₂)₂), 129.58 (C-5, C₆H₃(NO₂)₂), 129.61 (C-2, C₆H₃(NO₂)₂), 131.5 (C-8, 5-Spiro), 135.6 (C-7, 5-Spiro), 136.1 (CH₂CH=CH₂), 138.2 (C-4, C₆H₃(NO₂)₂), 144.7 (C-1, C₆H₃(NO₂)₂), 156.4 (C(N)CH₂). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = -235.1 (C₆H₃(NO₂)₂NHN), -78.4 (C₆H₃(NO₂)₂NHN), -15.6 (NO₂), -13.2 (NO₂).

C ₂₁ H ₂₆ N ₄ O ₄ (398.46)	Ber.	C 63.30	H 6.58	N 14.06
	Gef.	C 63.17	H 6.68	N 14.34

1-(5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl)pent-4-en-1-on-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (90b)

Schwefelsäure (11 ml), Wasser (17 ml) und Ethanol (45 ml) wurden nacheinander in einzelnen Portionen bei 20 °C zu (2,4-Dinitrophenyl)hydrazin (5.58 g einer 50%igen Suspension von (2,4-Dinitrophenyl)hydrazin in Wasser, 14.1 mmol (2,4-Dinitrophenyl)hydrazin) gegeben und das resultierende Gemisch wurde anschließend bei dieser Temperatur innerhalb von 45 min tropfenweise mit einer Lösung von **24b** (3.00 g, 12.8 mmol; Reinheit 99.5%) in Ethanol (55 ml) versetzt. Der resultierende Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser (5 × 25 ml) gewaschen, um einen roten Feststoff zu erhalten, welcher im Vakuum (20 °C, 0.02 mbar, 2 h) getrocknet und dann aus Methanol umkristallisiert (750 ml; langsames Abkühlen einer siedenden Lösung auf 20 °C und Kristallisation innerhalb eines Tages) wurde. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Methanol (–20 °C, 25 ml) gewaschen und im Vakuum (20 °C, 0.02 mbar, 4 h) getrocknet, um einen roten kristallinen Feststoff zu erhalten, welcher erneut so lange aus Methanol umkristallisiert wurde, bis die HPLC-Kontrolle keine Verunreinigung mehr anzeigte, um **90b** (2.90 g, 7.00 mmol; 55% Ausbeute) als roten kristallinen Feststoff zu erhalten. Smp. 135 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.74 (δ_{AA'}), 0.79 (δ_{BB'}), 1.73 (δ_{XX'}) und 1.79 (δ_{YY'}) (AA'BB'XX'YY'-System, ²J(A,B) = ²J(A',B') = 14.9 Hz, ²J(X,Y) = ²J(X',Y') = 12.9 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X') = 7.4 Hz, ³J(A,Y) = ³J(A',Y') = 7.1 Hz, ³J(B,X) = ³J(B',X') = 7.2 Hz, ³J(B,Y) = ³J(B',Y') = 7.5 Hz, ³J(X,X') = 4.9 Hz, ³J(X,Y') = ³J(X',Y) = 7.6 Hz, ³J(Y,Y') = 4.8 Hz, ⁴J(A,X') = ⁴J(A',X) = 0.8 Hz, ⁴J(A,Y') = ⁴J(A',Y) = 0.4 Hz, ⁴J(B,X') = ⁴J(B',X) = 0.5 Hz, ⁴J(B,Y') = ⁴J(B',Y) = 0.8 Hz, 8 H; SiCH_AH_BCH_XH_YCH_{X'}H_{Y'}CH_{A'}H_{B'}), 0.81 (δ_{AA'}), 2.06 (δ_{DD'}), 2.37 (δ_{HH'}) und 6.26 (δ_X) (AA'DD'HH'X-System, ²J(A,A') = 11.0 Hz, ²J(D,D') = 8.5 Hz, ²J(H,H') = 13.2 Hz, ³J(A,H) = ³J(A',H') = 5.9 Hz, ³J(A,H') = ³J(A',H) = 7.9 Hz, ³J(H,X) = ³J(H',X) = 5.6 Hz, ⁴J(D,X) = ⁴J(D',X) = 1.0 Hz, ⁵J(D,H) = ⁵J(D',H') = 0.6 Hz, ⁵J(D,H') = ⁵J(D',H) = 1.6 Hz, 7 H; SiCH_AH_{A'}CH_HH_{H'}CH_X=CCH_DH_{D'}), 2.19 (δ_{AA'}), 2.44 (δ_{DD'}), 5.12 (δ_F), 5.21 (δ_M) und 5.86 (δ_X) (AA'DD'FMX-System, ²J(A,A') = 13.1 Hz, ²J(D,D') = 13.0 Hz, ²J(F,M) = 1.5 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 6.1 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 10.3 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X) = 6.8 Hz, ³J(F,X) = 10.1 Hz, ³J(M,X) = 17.0 Hz, ⁴J(A,F) = ⁴J(A',F) = 1.1 Hz, ⁴J(A,M) = ⁴J(A',M) = 1.5 Hz, 7 H; CH_DH_{D'}CH_AH_{A'}CH_X=CH_FH_M), 7.70 (δ_A), 7.84 (δ_D), 8.95 (δ_M) und 11.2 (δ_X) (ADMX-System, ³J(A,D) = 9.5 Hz, ⁴J(D,M) = 2.6 Hz, ⁵J(D,X) = 0.7 Hz, 4 H; C₆H₃(NO₂)₂NH_X (H-3_M, H-5_D, H-6_A)).^[74] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 8.6 (C-10, 5-Silaspiro[4.5]dec-7-en-7-yl (= 5-Silaspiro)), 11.3 (C-6, 5-Silaspiro), 11.6 (C-1 und C-4, 5-Silaspiro), 24.1 (C-9, 5-Silaspiro), 25.7 (C(N)CH₂), 27.4 (C-2 und C-3, 5-Silaspiro), 30.5 (CH₂CH=CH₂), 116.0 (C-6, C₆H₃(NO₂)₂),

116.7 (CH₂CH=CH₂), 123.4 (C-3, C₆H₃(NO₂)₂), 129.57 (C-5, C₆H₃(NO₂)₂), 129.62 (C-2, C₆H₃(NO₂)₂), 134.5 (C-8, 5-sila), 136.1 (CH₂CH=CH₂), 136.8 (C-7, 5-Silaspiro), 138.1 (C-4, C₆H₃(NO₂)₂), 144.8 (C-1, C₆H₃(NO₂)₂), 157.2 (C(N)CH₂). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): $\delta = -234.3$ (C₆H₃(NO₂)₂NHN), -77.2 (C₆H₃(NO₂)₂NHN), -15.5 (NO₂), -13.2 (NO₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = 15.8$.

C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄ Si (414.54)	Ber.	C 57.95	H 6.32	N 13.52
	Gef.	C 58.08	H 6.24	N 13.74

1-(5,5-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-on-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (91a)

Verbindung **91a** wurden durch Anwendung der für **90b** beschriebenen Synthesemethode erhalten. Smp. 137 °C — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.10$ (s, 6 H; CH₃), 1.39 ($\delta_{AA'}$), 2.16 ($\delta_{DD'}$), 2.45 (δ_{HH}) und 6.07 (δ_X) (AA'DD'HH'X-System, ²J(A,A') = 9.9 Hz, ²J(D,D') = 9.1 Hz, ²J(H,H') = 15.4 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 6.4 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 6.4 Hz, ³J(D,X) = ³J(D',X) = 4.0 Hz, ⁴J(H,X) = ⁴J(H',X) = 1.4 Hz, ⁵J(D,H) = ⁵J(D',H') = 2.1 Hz, ⁵J(D,H') = ⁵J(D',H) = 2.1 Hz, 7 H; CCH_AH_ACH_DH_DCH_X=CCH_HH_H), 2.19 ($\delta_{AA'}$), 2.41 ($\delta_{DD'}$), 5.12 (δ_F), 5.21 (δ_M) und 5.86 (δ_X) (AA'DD'FMX-System, ²J(A,A') = 14.3 Hz, ²J(D,D') = 14.3 Hz, ²J(F,M) = 1.5 Hz, ³J(A,D) = ³J(A',D') = 6.1 Hz, ³J(A,D') = ³J(A',D) = 10.2 Hz, ³J(A,X) = ³J(A',X) = 6.8 Hz, ³J(F,X) = 10.1 Hz, ³J(M,X) = 17.0 Hz, ⁴J(A,F) = ⁴J(A',F) = 1.0 Hz, ⁴J(A,M) = ⁴J(A',M) = 1.5 Hz, 7 H; CH_DH_DCH_AH_ACH_X=CH_FH_M), 7.66 (δ_A), 7.81 (δ_D), 8.94 (δ_M) und 11.2 (δ_X) (ADMX-System, ³J(A,D) = 9.5, ⁴J(D,M) = 2.6, ⁵J(D,X) = 0.7 Hz, 4 H; C₆H₃(NO₂)₂NH_X (H-3_M, H-5_D, H-6_A)). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = 24.4$ (C-3, Cyclohex-1-en-1-yl (= Cyclo)), 25.4 (C(N)CH₂), 28.4 (CH₃), 28.9 (C-5, Cyclo), 30.5 (CH₂CH=CH₂), 34.8 (C-4, Cyclo), 38.5 (C-6, Cyclo), 116.0 (C-6, C₆H₃(NO₂)₂), 116.7 (CH₂CH=CH₂), 123.4 (C-3, C₆H₃(NO₂)₂), 129.57 (C-5, C₆H₃(NO₂)₂), 129.59 (C-2, C₆H₃(NO₂)₂), 130.7 (C-2, Cyclo), 134.9 (C-1, Cyclo), 136.1 (CH₂CH=CH₂), 138.1 (C-4, C₆H₃(NO₂)₂), 144.8 (C-1, C₆H₃(NO₂)₂), 156.3 (C(N)CH₂). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): $\delta = -235.1$ (C₆H₃(NO₂)₂NHN), -78.0 (C₆H₃(NO₂)₂NHN), -15.6 (NO₂), -13.2 (NO₂).

C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₄ (372.42)	Ber.	C 61.28	H 6.50	N 15.04
	Gef.	C 61.46	H 6.55	N 14.83

1-(5,5-Dimethyl-5-silacyclohex-1-en-1-yl)pent-4-en-1-on-[(2,4-dinitrophenyl)hydrazon] (91b)

Verbindung **91b** wurden durch Anwendung der für **90b** beschriebenen Synthesemethode erhalten. Smp. 115 °C. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.20$ (s, 6 H; CH₃), 0.69 ($\delta_{AA'}$), 1.97 ($\delta_{DD'}$), 2.34

(δ_{HH}) und 6.25 (δ_{X}) (AA'DD'HH'X-System, $^2J(\text{A,A}') = 10.8$ Hz, $^2J(\text{D,D}') = 9.0$ Hz, $^2J(\text{H,H}') = 13.2$ Hz, $^3J(\text{A,H}) = ^3J(\text{A}',\text{H}') = 5.9$ Hz, $^3J(\text{A,H}') = ^3J(\text{A}',\text{H}) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H,X}) = ^3J(\text{H}',\text{X}) = 5.6$ Hz, $^4J(\text{D,X}) = ^4J(\text{D}',\text{X}) = 1.1$ Hz, $^5J(\text{D,H}) = ^5J(\text{D}',\text{H}') = 1.7$ Hz, $^5J(\text{D,H}') = ^5J(\text{D}',\text{H}) = 0.5$ Hz, 7 H; SiCH_AH_ACH_HH_HCH_X=CCH_DH_{D'}), 2.20 ($\delta_{\text{AA}'}$), 2.44 ($\delta_{\text{DD}'}$), 5.12 (δ_{F}), 5.22 (δ_{M}) und 5.87 (δ_{X}) (AA'DD'FMX-System, $^2J(\text{A,A}') = 13.5$ Hz, $^2J(\text{D,D}') = 13.5$ Hz, $^2J(\text{F,M}) = 1.5$ Hz, $^3J(\text{A,D}) = ^3J(\text{A}',\text{D}') = 6.1$ Hz, $^3J(\text{A,D}') = ^3J(\text{A}',\text{D}) = 10.3$ Hz, $^3J(\text{A,X}) = ^3J(\text{A}',\text{X}) = 6.8$ Hz, $^3J(\text{F,X}) = 10.1$ Hz, $^3J(\text{M,X}) = 17.0$ Hz, $^4J(\text{A,F}) = ^4J(\text{A}',\text{F}) = 1.1$ Hz, $^4J(\text{A,M}) = ^4J(\text{A}',\text{M}) = 1.5$ Hz, 7 H; CH_DH_DCH_AH_ACH_X=CH_FH_M), 7.70 (δ_{A}), 7.86 (δ_{D}), 8.95 (δ_{M}) und 11.2 (δ_{X}) (ADMX-System, $^3J(\text{A,D}) = 9.5$ Hz, $^4J(\text{D,M}) = 2.6$ Hz, $^5J(\text{D,X}) = 0.7$ Hz, 4 H; C₆H₃(NO₂)₂NH_x (H-3_M, H-5_D, H-6_A)). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.4$ (CH₃), 9.8 (C-4, 5-Silacyclohex-1-en-1-yl (= 5-Sila)), 12.8 (C-6, 5-Sila), 23.9 (C-3, 5-Sila), 25.7 (C(N)CH₂), 30.5 (CH₂CH=CH₂), 116.0 (C-6, C₆H₃(NO₂)₂), 116.7 (CH₂CH=CH₂), 123.4 (C-3, C₆H₃(NO₂)₂), 129.6 (C-5, C₆H₃(NO₂)₂), 129.7 (C-2, C₆H₃(NO₂)₂), 134.1 (C-2, 5-Sila), 136.1 (CH₂CH=CH₂), 136.7 (C-1, 5-Sila), 138.2 (C-4, C₆H₃(NO₂)₂), 144.8 (C-1, C₆H₃(NO₂)₂), 157.1 (C(N)CH₂). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): $\delta = -235.0$ (C₆H₃(NO₂)₂NHN), -77.2 (C₆H₃(NO₂)₂NHN), -15.6 (NO₂), -13.2 (NO₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): $\delta = -1.5$.

C ₁₈ H ₂₄ N ₄ O ₄ Si (388.50)	Ber.	C 55.65	H 6.23	N 14.42
	Gef.	C 55.35	H 6.46	N 14.22

But-2-en-1-yltri-n-butylstannan (92)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [66] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

3-Methylpent-4-enitril (93)

Diese Verbindung wurde gemäß Lit. [67] dargestellt. Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den dort angegebenen Werten überein.

Triallylchlorsilan (94)^[69]

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (95.2 ml, 238 mmol *n*-BuLi) wurde bei 0 °C innerhalb von 1 h zu einer gerührten Mischung aus 1,3,5-Trimethoxybenzol (40.0 g, 238 mmol), *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (29.1 g, 250 mmol) und *n*-Hexan (300 ml) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 17 h bei dieser

Temperatur gerührt und anschließend bei 0 °C innerhalb von 2 h zu einer Lösung von Tetrachlorsilan (40.4 g, 238 mmol) in Tetrahydrofuran (450 ml) getropft. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 1.5 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend bei 0 °C innerhalb von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von Allylmagnesiumbromid (dargestellt aus Allylbromid (101 g, 835 mmol) und Magnesium-Spänen (23.0 g, 946 mmol)) in Diethylether (650 ml) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 3 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 16 h bei dieser Temperatur gerührt, Wasser (300 ml) wurde zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 250 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden mit Wasser (3 × 100 ml) gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde in Diethylether (300 ml) gelöst und die resultierende Lösung bei 0 °C innerhalb von 30 min mit einer 2 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (130 ml, 260 mmol HCl) versetzt. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation unter Atmosphärendruck entfernt und der Rückstand durch fraktionierende Destillation im Vakuum gereinigt, um **94** (38.0 g, 203 mmol; 85% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten. Sdp. 69 °C/10 mbar. — ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.78 (δ_A), 5.02 (δ_X), 5.04 (δ_Y) und 5.80 (δ_Z) (A₂XYZ-System, ²J(X,Y) = 1.9 Hz, ³J(A,Z) = 8.0 Hz, ³J(X,Z) = 17.0 Hz, ³J(Y,Z) = 10.1 Hz, ⁴J(A,X) = 1.4 Hz, ⁴J(A,Y) = 1.0 Hz, 5 H; C(H_A)₂CH_Z=CH_XH_Y). — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 22.8 (SiCH₂), 116.0 (CH=CH₂), 131.7 (CH=CH₂). — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 21.1.

C ₉ H ₁₅ ClSi (186.76)	Ber.	C 57.88	H 8.10
	Gef.	C 57.83	H 8.26

3-Methyl-2-(triallylsilyl)pent-4-enitril (**95**)

Eine 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (42.8 ml, 107 mmol *n*-BuLi) wurde bei 0 °C innerhalb von 30 min zu einer gerührten Lösung von Dicyclohexylamin (19.4 g, 107 mmol) in Tetrahydrofuran (220 ml) getropft und die resultierende Mischung 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde **93** (10.2 g, 107 mmol) bei –78 °C innerhalb von 20 min zugetropft, die resultierende Mischung 15 min bei dieser Temperatur gerührt und dann bei –78 °C innerhalb von 30 min tropfenweise mit **94** (20.0 g, 107 mmol) versetzt. Nachdem sich die Mischung innerhalb von 4 h auf 20 °C erwärmt hatte, wurde sie 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Wasser (100 ml) wurde zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert und verworfen. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über

wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens *n*-Hexan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 115 °C, 0.06 mbar) gereinigt, um **95** als Mischung zweier Diastereomere (Verhältnis 1.3:1 (**95**[†]/**95**[‡]); 18.7 g, 76.2 mmol; 71% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

Daten für **95**[†]: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.11 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.63–1.83 (m, 6 H; SiCH₂), 1.88 (d, ³J(H,H) = 3.8 Hz, 1 H; SiCH), 2.27–2.37 (m, 1 H; CHCH₃), 4.89–5.02 (m, 2 H; CHCH=CH₂), 4.99–5.06 (m, 6 H; CH₂CH=CH₂), 5.72–5.84 (m, 3 H; CH₂CH=CH₂), 5.88–5.97 (m, 1 H; CHCH=CH₂).^[83] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 19.2 (SiCH₂), 22.39 (CH₃), 22.9 (SiCH), 36.1 (CHCH₃), 115.4 (CH₂CH=CH₂), 115.8 (CHCH=CH₂), 119.1 (CN), 132.9 (CH₂CH=CH₂), 140.6 (CHCH=CH₂). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = –125.6. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.0.

Daten für **95**[‡]: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; CH₃), 1.63–1.83 (m, 6 H; SiCH₂), 1.92 (d, ³J(H,H) = 5.8 Hz, 1 H; SiCH), 2.33–2.41 (m, 1 H; CHCH₃), 4.89–5.02 (m, 2 H; CHCH=CH₂), 4.99–5.06 (m, 6 H; CH₂CH=CH₂), 5.59–5.68 (m, 1 H; CHCH=CH₂), 5.72–5.84 (m, 3 H; CH₂CH=CH₂).^[83] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 19.2 (SiCH₂), 20.0 (CH₃), 22.43 (SiCH), 35.9 (CHCH₃), 114.4 (CHCH=CH₂), 115.6 (CH₂CH=CH₂), 119.4 (CN), 132.7 (CH₂CH=CH₂), 142.3 (CHCH=CH₂). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = –126.0. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 0.2.

C ₁₅ H ₂₃ NSi (245.44)	Ber.	C 73.40	H 9.45	N 5.71
	Gef.	C 73.50	H 9.46	N 5.84

7-Methyl-5-silaspiro[4.5]deca-2,8-dien-6-carbonitril (**96**)

Benzylidendichlorobis(tricyclohexylphosphin)ruthenium(II) (Grubbs I) (70 mg, 85.1 μmol) wurde bei 20 °C in einer Portion zu einer gerührten Lösung von **95** (10.0 g, 40.7 mmol) in frisch entgastem Dichlormethan (1.6 l) gegeben und die resultierende Mischung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Sieben weitere Portionen Benzylidendichlorobis(tricyclohexylphosphin)ruthenium(II) (Grubbs I) (insgesamt 490 mg, 595 μmol) wurden im Abstand von 30 min zugegeben. Das Lösungsmittel (ca. 1.4 l) wurde unter vermindertem Druck (10 mbar) teilweise entfernt, die resultierende Mischung über Kieselgel (20 g) filtriert und der Filtrationsrückstand mit Dichlormethan eluiert. Das Lösungsmittel des Filtrats (inklusive Eluat) wurde unter vermindertem Druck entfernt (10 mbar) und der Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluens

n-Pentan/Diethylether (9:1 v/v)) und anschließende Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 115 °C, 0.2 mbar) gereinigt, um **96** als Mischung zweier Diastereomere (Verhältnis 1.3:1 (**96[†]**/**96[‡]**); 6.40 g, 33.8 mmol; 83% Ausbeute) als farblose Flüssigkeit zu erhalten.

Daten für **96[†]**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.04–1.12 (m, 1 H; *H*-10), 1.15–1.23 (m, 2 H; *H*-1 und *H*-4), 1.18 (d, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 3 H; CH₃), 1.30–1.37 (m, 1 H; *H*-1 oder *H*-4), 1.45–1.52 (m, 1 H; *H*-10), 1.60 (d, ³*J*(H,H) = 4.6 Hz, 1 H; *H*-6), 1.74–1.81 (m, 1 H; *H*-1 oder *H*-4), 2.10–2.18 (m, 1 H; *H*-7), 5.33–5.39 (m, 1 H; *H*-8), 5.68–5.74 (m, 1 H; *H*-9), 5.85–5.95 (m, 2 H; *H*-2 und *H*-3).^[83] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 9.2 (*C*-10), 15.0 (*C*-1 oder *C*-4), 15.4 (*C*-1 oder *C*-4), 19.4 (*C*-6), 21.5 (CH₃), 30.7 (*C*-7), 119.7 (CN), 125.7 (*C*-9), 130.2 (*C*-2 oder *C*-3), 131.03 (*C*-2 oder *C*-3), 133.4 (*C*-8). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = –129.6. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 17.1.

Daten für **96[‡]**: ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.10–1.14 (m, 2 H; *H*-10), 1.16 (d, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 3 H; CH₃), 1.15–1.23 (m, 1 H; *H*-1 oder *H*-4), 1.27–1.33 (m, 1 H; *H*-1 oder *H*-4), 1.35 (d, ³*J*(H,H) = 10.7 Hz, 1 H; *H*-6), 1.43–1.49 (m, 1 H; *H*-1 oder *H*-4), 1.80–1.87 (m, 1 H; *H*-1 oder *H*-4), 2.30–2.39 (m, 1 H; *H*-7), 5.20–5.25 (m, 1 H; *H*-8), 5.54–5.61 (m, 1 H; *H*-9), 5.93–6.03 (m, 2 H; *H*-2 und *H*-3).^[83] — ¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 10.0 (*C*-10), 14.2 (*C*-1 oder *C*-4), 15.3 (*C*-1 oder *C*-4), 20.3 (*C*-6), 22.7 (CH₃), 32.9 (*C*-7), 120.4 (CN), 125.1 (*C*-9), 130.5 (*C*-2 oder *C*-3), 130.96 (*C*-2 oder *C*-3), 133.9 (*C*-8). — ¹⁵N-NMR (50.7 MHz, C₆D₆): δ = –130.8. — ²⁹Si-NMR (99.4 MHz, C₆D₆): δ = 16.1.

C ₁₁ H ₁₅ NSi (189.33)	Ber.	C 69.78	H 7.99	N 7.40
	Gef.	C 69.81	H 8.01	N 7.42

11 Literaturverzeichnis

- [1] K. Jenner in: *The Chemistry of Fragrances – From Perfumer to Consumer, 2nd Edition* (Hrsg.: C. Sell), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2006**, S. 261.
- [2] *European Union Risk Assessment Report – 5-tert-butyl-2,4,6-trinitro-m-xylene (musk xylene)*, Vol. 55 (Hrsg.: S. J. Munn, R. Allanou, K. Aschberger, F. Berthault, O. Cosgrove, M. Luotamo S. O'Connor, S. Pakalin, A. Paya-Perez, G. Pellegrini, S. Scheer, B. Schwarz-Schulz, S. Vegro), Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburg, **2005–VIII**, S. 143 ff.
- [3] P. S. Spencer, A. B. Sterman, D. S. Horoupian, M. M. Foulds, *Science* **1979**, 204, 633–635.
- [4] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors*, Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 259–266.
- [5] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors*, Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 266–272.
- [6] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors*, Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 364–372.
- [7] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors*, Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 339–364.
- [8] Übersichtsartikel über Bioisosterie: (a) G. A. Patani, E. J. LaVoie, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3147–3176. (b) L. M. Lima, E. J. Barreiro, *Curr. Med. Chem.* **2005**, 12, 23–49. (c) N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2011**, 54, 2529–2591.
- [9] Übersichtsartikel über siliciumhaltige Riechstoffe: R. Tacke, S. Metz, *Chem. Biodiversity* **2008**, 5, 920–941.
- [10] Ausgewählte Publikationen über silicium-, germanium- und zinnhaltige Riechstoffe: (a) D. Wrobel, R. Tacke, U. Wannagat, U. Harder, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1694–1704. (b) D. Wrobel, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 203–210. (c) D. Wrobel, U. Wannagat, U. Harder, *Monatsh. Chem.* **1982**, 113, 381–388. (d) R. Tacke, F. Wiesenberger, *Z. Naturforsch., B* **1991**, 46, 275–279. (e) U. Wannagat, V. Damrath, V. Huch, M. Veith, U. Harder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 153–165. (f) R. Tacke, T. Schmid, C. Burschka, M. Penka, H. Surburg, *Organometallics* **2002**, 21, 113–120. (g) R. Tacke, T. Schmid, M. Hofmann, T. Tolasch, W. Francke, *Organometallics* **2003**, 22, 370–372. (h) T. Schmid, J. O. Daiss, R. Ilg, H. Surburg, R. Tacke, *Organometallics* **2003**, 22, 4343–4346. (i) M. W.

- Büttner, M. Penka, L. Doszczak, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 1295–1298.
- (j) 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. (k) M. W. Büttner, S. Metz, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 3925–3929.
- (l) M. W. Büttner, C. Burschka, K. Junold, P. Kraft, R. Tacke, *ChemBioChem* **2007**, *8*, 1447–1454. (m) S. Metz, J. B. Nätscher, C. Burschka, K. Götz, M. Kaupp, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 4700–4712. (n) J. B. Nätscher, N. Laskowski, P. Kraft, R. Tacke, *ChemBioChem* **2010**, *11*, 315–319. (o) A. Sunderkötter, S. Lorenzen, R. Tacke, P. Kraft, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7404–7421. (p) P. Kraft, A. Sunderkötter, R. Tacke (Erfinder; Givaudan Schweiz AG), PCT Int. Pat. Appl. WO 2010/121979 A1, 28. Oktober **2010**. (q) J. B. G. Gluyas, C. Burschka, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics* **2010**, *29*, 5897–5903. (r) M. Geyer, J. Bauer, C. Burschka, P. Kraft, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2769–2776. (s) S. Dörrich, J. B. Bauer, S. Lorenzen, C. Mahler, S. Schweeberg, C. Burschka, J. A. Baus, R. Tacke, P. Kraft, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11396–11408. (t) B. Förster, R. Bertermann, P. Kraft, R. Tacke, dx.doi.org/10.1021/om401070c. (u) J. Friedrich, S. Dörrich, A. Berkefeld, P. Kraft, R. Tacke, *Organometallics*, **2014**, akzeptiert.
- [11] Übersichtsartikel über C/Si/Ge-Bioisosterie: R. Tacke, T. Heinrich, T. Kornek, M. Merget, S. A. Wagner, J. Gross, C. Keim, G. Lambrecht, E. Mutschler, T. Beckers, M. Bernd, T. Reissmann, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1999**, *150–151*, 69–87.
- [12] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors*, Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 356–364; und darin zitierte Literatur.
- [13] L. G. Heeringa, M. G. J. Beets (Erfinder; International Flavors & Fragrances Inc.), US Pat. 3360530, 26. Dezember **1967**; vorher GB 28 221/62, 23. Juli **1962**.
- [14] G. Fráter, U. Müller, P. Kraft, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1656–1665.
- [15] P. Kraft, G. Fráter, *Chirality* **2001**, *13*, 388–394.
- [16] (a) B. Malnic, J. Hirono, T. Sato, L. B. Buck, *Cell* **1999**, *96*, 713–723. (b) K. Nara, L. R. Saraiva, X. Ye, L. B. Buck. *J. Neurosci.* **2011**, *31*, 9179–9191.
- [17] (a) P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3106–3138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2980–3010. (b) J. A. Bajgrowicz, I. Frank, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2049–2057. (c) A. Rinaldi, *EMBO Rep.* **2007**, *8*, 629–633.

- (d) G. Sanz, T. Thomas-Danguin, E. H. Hamdani, C. Le Poupon, L. Briand, J.-C. Pernollet, E. Guichard, A. Tromelin, *Chem. Senses* **2008**, *33*, 639–653. (e) L. P. Cheng, Y. J. Gu, Q. Jin, *Monatsh. Chem.* **2010**, *141*, 953–959. (f) Y. Zou, H. Mouhib, W. Stahl, A. Goeke, Q. Wang, P. Kraft, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7010–7015.
- [18] (a) M. I. Franco, L. Turin, A. Mershin, E. M. C. Skoulakis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 3797–3802. (b) I. A. Solov'yov, P.-Y. Chang, K. Schulten, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13861–13871. (c) S. Gane, D. Georganakis, K. Maniati, M. Vamvakias, N. Ragoussis, E. M. C. Skoulakis, L. Turin, *PLoS One* **2013**, *8*, e55780.
- [19] J. C. Brookes, A. P. Horsfield, A. M. Stoneham, *Sensors* **2012**, *12*, 15709–15749.
- [20] L. Gelis, S. Wolf, H. Hatt, E. M. Neuhaus, K. Gerwert, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1300–1304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1274–1278.
- [21] (a) C. H. Wetzel, M. Oles, C. Wellerdieck, M. Kuczkowiak, G. Gisselmann, H. Hatt, *J. Neurosci.* **1999**, *19*, 7426–7433. (b) G. Sanz, C. Schlegel, J.-C. Pernollet, L. Briand, *Chem. Senses* **2005**, *30*, 69–80. (c) V. Matarazzo, O. Clot-Faybesse, B. Marcet, G. Guiraudie-Capraz, B. Atanasova, G. Devauchelle, M. Cerutti, P. Etiévant, C. Ronin, *Chem. Senses* **2005**, *30*, 195–207. (d) E. M. Neuhaus, A. Mashukova, W. Zhang, J. Barbour, H. Hatt, *Chem. Senses* **2006**, *31*, 445–452. (e) K. Schmiedeberg, E. Shirokova, H.-P. Weber, B. Schilling, W. Meyerhof, D. Krautwurst, *J. Struct. Biol.* **2007**, *159*, 400–412. (f) I. Menashe, T. Abaffy, Y. Hasin, S. Goshen, V. Yahalom, C. W. Luetje, D. Lancet, *PLoS Biol.* **2007**, *5*, e284. (g) A. Keller, H. Zhuang, Q. Chi, L. B. Vosshall, H. Matsunami, *Nature* **2007**, *449*, 468–472. (h) Y. Fujita, T. Takahashi, A. Suzuki, K. Kawashima, F. Nara, R. Koishi, *J. Recept. Signal Transduction* **2007**, *27*, 323–334. (i) E. M. Neuhaus, W. Zhang, L. Gelis, Y. Deng, J. Noldus, H. Hatt, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284*, 16218–16225. (j) H. Saito, Q. Chi, H. Zhuang, H. Matsunami, J. D. Mainland, *Sci. Signal* **2009**, *2*, ra9. (k) T. Veitinger, J. R. Riffell, S. Veitinger, J. M. Nascimento, A. Triller, C. Chandsawangbhuwana, K. Schwane, A. Geerts, F. Wunder, M. W. Berns, E. M. Neuhaus, R. K. Zimmer, M. Spehr, H. Hatt, *J. Biol. Chem.* **2011**, *286*, 17311–17325. (l) K. A. Adipietro, J. D. Mainland, H. Matsunami, *PLoS Genet.* **2012**, *8*, e1002821.
- [22] M. Spehr, G. Gisselmann, A. Poplawski, J. A. Riffell, C. H. Wetzel, R. K. Zimmer, H. Hatt, *Science* **2003**, *299*, 2054–2058.
- [23] K. J. Rossiter, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3201–3240.

- [24] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors*, Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 105–107; und darin zitierte Literatur.
- [25] M. Schröder, M. Mathys, N. Ehrensperger, M. Büchel; *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [26] R. Pelzer, U. Harder, A. Krempel, H. Sommer, H. Surburg, P. Hoever in: *Recent Developments in Flavor and Fragrance Chemistry – Proceedings of the 3rd International Haarmann & Reimer Symposium* (Hrsg.: R. Hopp, K. Mori), VCH Verlagsges., Weinheim, **1993**, S. 29.
- [27] U. Huchel, R. Bunn, M. Materne, W. Faber, H. Smyrek, T. ten Pierik, F. Ritter, A. Bauer, D. Preis-Amberger (Erfinder; Henkel AG & Co. KGaA), DE 10 2009 001 569 A1, 23. September **2010**.
- [28] Vorschriftsmäßige Selbsteinstufung RF 3 (R62) eines Herstellers oder Inverkehrbringers.
- [29] A. F. Morris, F. Näf, R. L. Snowden, *Perfumer & Flavorist* **1991**, *16*, 33–35.
- [30] Synthese von **24a**: B. Bourdin, G. Fräter, J. A. Bajgrowicz (Erfinder; Givaudan Roure S.A.), EP Pat. Appl. 0 913 383 A1, 6. Mai **1999**.
- [31] Synthese von **21a**: (a) K.-H. Schulte-Elte, B. Willhalm, F. Gautschi (Erfinder; Firmenich SA), US Pat. 4147672, 3. April **1979**. (b) W. Bonrath, U. Letinois, J. Schütz (Erfinder; DSM IP Assets B.V.), PCT Int. Pat. Appl. WO 2010/043522 A1, 22. April **2010**.
- [32] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors*, Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 85–86 und 197–198.
- [33] (a) K. S. Ayyar, R. C. Cookson, D. A. Kagi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 161. (b) K. S. Ayyar, R. C. Cookson, D. A. Kagi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 1727–1736. (c) W. G. Dauben, A. P. Kozikowski, W. T. Zimmerman, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *8*, 515–517. (d) B. D. Mookherjee, R. W. Trenkle, R. A. Wilson, F. L. Schmitt, M. H. Vock, E. J. Granda, J. Vinals, J. Kiwala, W. I. Schreiber (Erfinder; International Flavors & Fragrances Inc.), US Pat. 4211242, 08. Juli **1980**. (e) K. H. Schulte-Elte, R. L. Snowden, B. L. Muller (Erfinder; Firmenich S.A.), US Pat. 4460792, 17. Juli **1984**. (f) E. Bäuml, H. Mayr (Erfinder; BASF AG), DE 3402993 A1, 01. August **1985**. (g) D. M. Bourgeois, G. S. Miracle, P. J. Porter, E. Boros, K. R. Seddon, H. Q. Nimal Gunaratne (Erfinder), US Pat. Appl. 2011/0152566 A1, 23. Juni **2011**.

- [34] T. Granier, N. Anorga, M. Gautschi, B. Bourdin Trunz (Erfinder; Givaudan SA), PCT Int. Pat. Appl. WO 2008/151455 A1, 18. Dezember **2008**.
- [35] Übersichtsartikel über Ringschlussmetathesen von Alkenylsilanen: (a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2036–2056. (b) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 371–388. (c) L. Chabaud, P. James, Y. Landais, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173–3199.
- [36] Ausgewählte Publikationen über Ringschlussmetathesen von Alkenylsilanen: (a) M. Leconte, S. Pagano, A. Mutch, F. Lefebvre, J. M. Basset, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 1069–1071. (b) S. Chang, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4757–4760. (c) J. H. Cassidy, S. P. Marsden, G. Stemp, *Synlett* **1997**, 1411–1413. (d) I. Ahmad, M. L. Falck-Pedersen, K. Undheim, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 160–172. (e) Y. Landais, S. S. Surange, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 581–584. (f) Y. Landais, C. Mahieux, K. Schenk, S. S. Surange, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2779–2789. (g) J.-N. Heo, G. C. Micalizio, W. R. Roush, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1693–1696. (h) J.-N. Heo, E. B. Holson, W. R. Roush, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1697–1700. (i) S. McN. Sieburth, H. K. O'Hare, J. Xu, Y. Chen, G. Liu, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1859–1861. (j) L. de Fays, J.-M. Adam, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7197–7199. (k) C. Mahieux, M. Laguerre, Y. Landais, I. Pianet, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 467–473. (l) S. Park, M. Kim, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9410–9415. (m) F. Li, M. J. Miller, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5221–5227. (n) A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 4428–4438. (o) C. Hammaeher, J.-P. Bouillon, C. Portella, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5527–5534. (p) M. S. Dowling, C. D. Vanderwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15090–15091. (q) M. S. Dowling, C. D. Vanderwal, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6908–6922.
- [37] (a) A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2917–2940. (b) S. E. Gibson, H. Ibrahim, *Chem. Commun.* **2002**, 2465–2473. (c) A. Salzer, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 59–72. (d) E. P. Kündig, *Transition Metal Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2004**. (e) M. Rosillo, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1589–1604. (f) K. Abecassis, S. E. Gibson, M. Martin-Fontecha, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1606–1611. (g) K. Abecassis, S. E. Gibson, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2938–2994. (h) G. I. McGrew, J. Temaismithi, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5673–5676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5541–5544. (i) X. Urbaneja, A. Mercier, C. Besnard, E. P. Kündig, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3739–

3741. (j) M. Otsuka, K. Endo, T. Shibata, *Organometallics* **2011**, *30*, 3683–3685.
- (k) M. Ogasawara, W.-Y. Wu, S. Arae, S. Watanabe, T. Morita, T. Takahashi, K. Kamikawa, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3005–3009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2951–2955.
- [38] (a) R. Mizojiri, R. Conroy, J. Daiss, E. Kotani, R. Tacke, D. Miller, L. Walsh, T. Kawamoto, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7738–7742. (b) J. B. G. Gluyas, C. Burschka, S. Dörrich, J. Vallet, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 6914–6929.
- [39] (a) D. C. Billington, D. Willison, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4041–4044. (b) G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1483–1494.
- [40] M. W. Andersen, B. Hildebrandt, G. Köster, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1777–1782.
- [41] J. Renaud, C.-D. Graf, L. Oberer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3231–3234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3101–3104.
- [42] J. B. Nätscher, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2009**.
- [43] Auf den ersten Blick erscheinen einige Ausbeuten etwas unbefriedigend; allerdings ist zu beachten, dass die Darstellung olfaktorisch reiner Produkte angestrebt wurde, wenn nötig auch zulasten der Ausbeute.
- [44] Die relative Konfiguration der zwei stereogenen Zentren von *rac*-**37-IV** ergibt sich durch die Bestimmung der relativen Konfiguration der stereogenen Zentren von *rac*-**37-I**, *rac*-**37-II** und *rac*-**37-III**. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von *rac*-**37-IV** war deshalb nicht erforderlich.
- [45] G. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft, *Scent and Chemistry – The Molecular World of Odors*, Helvetica Chimica Acta, Zürich, und Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 75–80.
- [46] P. Kraft, R. Cadalbert, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3254–3262.
- [47] Für eine ähnliche Synthesemethode siehe: S. A. Forsyth, H. Q. Nimal Gunaratne, C. Hardacre, A. McKeown, D. W. Rooney, K. R. Seddon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *231*, 61–66.
- [48] Für die Verwendung von α -Aminoalkoholaten als Zwischenstufen in der Synthese siehe: D. L. Comins, *Synlett* **1992**, 615–625.
- [49] A. Sunderkötter, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2010**.

- [50] Für ähnliche Synthesemethoden siehe: (a) S. M. Moerlein, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, 29–39. (b) A. C. Spivey, C. J. G. Gripton, C. Noban, N. J. Parr, *Synlett* **2005**, 2167–2170. (c) A. J. Fleisher, C. D. Schaeffer Jr., B. A. Buckwalter, C. H. Yoder, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, 44, 191–194.
- [51] Für die Verwendung von Eisen(II)sulfat zur Umwandlung von Dimethylhydrazonen zu Carbonyl-Verbindungen siehe: A. Nasreen, S. R. Adapa, *Org. Prep. Proced. Int.* **1999**, 31, 573–575.
- [52] Für alternative Synthesemethoden siehe: (a) F. Klages, G. Nober, F. Kircher, M. Bock, *Liebigs Ann. Chem.* **1941**, 547, 1–38. (b) E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 1337–1361.
- [53] Für alternative Synthesemethoden siehe: (a) J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4056–4057. (b) A. C. Fernandes, R. Fernandes, C. C. Romão, B. Royo, *Chem. Commun.* **2005**, 213–214. (c) B. Royo, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 236, 107–112. (d) P. M. Reis, C. C. Romão, B. Royo, *Dalton Trans.* **2006**, 1842–1846. (e) P. M. Reis, B. Royo, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1057–1059.
- [54] Für eine alternative Synthesemethode siehe: T. A. Rano, M. L. Greenlee, F. P. Dininno (Erfinder; Merck & Co. Inc.), EP Pat. Appl. 0 444 889 A1, 04. September **1991**.
- [55] Für eine alternative Synthesemethode siehe: R. W. Bott, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 154–158.
- [56] S. Dörrich, L. Gelis, S. Wolf, A. Sunderkötter, C. Mahler, E. Guschina, R. Tacke, H. Hatt, K. Gerwert, P. Kraft; *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [57] K. Touhara, *Neurochem. Int.* **2007**, 51, 132–139.
- [58] B. C. Abele (Erfinder; Wacker-Chemie GmbH), DE 100 41 597 C1, 6. September **2001**.
- [59] W. A. Kinney, M. J. Coghlan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7352–7360.
- [60] Für alternative Synthesemethoden siehe: (a) H. Morrison, D. Giacherio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1080–1081. (b) L. Clawson, S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5733–5736. (c) J.-i. Hibino, T. Okazoe, K. Takai, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5579–5580. (d) C. R. Johnson, B. D. Tait, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 281–283. (e) G.-z. Wu, F. Lamaty, E.-i. Negishi, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2507–2508. (f) S. Matsubara, M. Sugihara, K. Utimoto, *Synlett* **1998**, 313–315. (g) S. Matsubara, T. Mizuno, T. Otake, M. Kobata, K. Utimoto, K. Takai, *Synlett* **1998**, 1369–1371. (h) T.-

- H. Yan, C.-C. Tsai, C.-T. Chien, C.-C. Cho, P.-C. Huang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4961–4963.
- (i) M. Sada, S. Komagawa, M. Uchiyama, M. Kobata, T. Mizuno, K. Utimoto, K. Oshima, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17452–17458.
- [61] Für alternative Synthesemethoden siehe: (a) A. I. Meyers, J. L. Durandetta, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2021–2025. (b) S. A. Kozmin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 755–758. (c) A. J. Barlow, B. J. Compton, R. T. Weavers, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2470–2475. (d) M.-Y. Lei, Y.-J. Xiao, W.-M. Liu, K. Fukamizu, S. Chiba, K. Ando, K. Narasaka, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 6888–6902.
- [62] Für alternative Synthesemethoden siehe: (a) J. A. Soderquist, A. Hassner, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *156*, 227–233. (b) R. I. Damja, C. Eaborn, W.-C. Sham, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 25–33. (c) M. Stepp (Erfinder; Wacker Chemie AG), DE 10 2009 046 432 A1, 22. Juli **2010**.
- [63] Ausgewählte Publikationen über Hydroformylierungen von Monovinylsilanen: (a) R. Takeuchi, N. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 1–10. (b) C. M. Crudden, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3091–3097. (c) V. L. K. Valli, H. Alper, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 359–362. (d) E. Mieczynska, A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, I. Kownacki, B. Marciniak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *237*, 246–253.
- [64] Publikation über Hydroformylierungen von Divinylsilanen: L. Bärfacker, D. E. Tom, P. Eilbracht, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4031–4034.
- [65] Für die Superpositionsanalyse wurden die kristallographisch unabhängigen Moleküle von **91a** und **91b** ausgewählt, die untereinander die größten Unterschiede aufweisen.
- [66] K. Kiyokawa, M. Yasuda, A. Baba, *Organometallics* **2011**, *30*, 2039–2043.
- [67] T. Migita, K. Nagai, M. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 2480–2484.
- [68] Publikationen über (2,4,6-Trimethoxyphenyl)silane und deren Verwendung in der Synthese: (a) J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2004**, *23*, 4987–4994. (b) 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. (c) F. Popp, J. B. Nätscher, J. O. Daiss, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2007**, *26*, 6014–6028. (d) R. Tacke, F. Popp, B. Müller, B. Theis, C. Burschka, A. Hamacher, M. U. Kassack, D. Schepmann, B. Wunsch, U. Jurva, E. Wellner, *ChemMedChem* **2008**, *3*, 152–164. (e) D. Troegel, T. Walter, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2009**, *28*, 2756–2761. (f) R. Tacke, B. Nguyen, C. Burschka, W. P. Lippert, A. Hamacher, C. Urban, M. U. Kassack,

- Organometallics* **2010**, *29*, 1652–1660. (g) S. Vigo, R. Andrés, P. Gómez-Sal, J. de la Mata, E. de Jesús, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 88–98. (h) N. Laskowski, E.-M. Reis, L. Kötzner, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2013**, *32*, 3260–3278.
- [69] Für alternative Synthesemethoden siehe: (a) R. E. Scott, K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2599–2600. (b) R. A. Gossage, E. Muñoz-Martínez, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2397–2400. (c) Z. Li, X. Cao, G. Lai, J. Liu, Y. Ni, J. Wu, H. Qiu, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4740–4746.
- [70] (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.
- [71] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [72] Nur ein Enantiomer roch bei der olfaktometrischen Untersuchung am GC. Somit ist der Schwellenwert des geruchlosen Antipoden $>100 \text{ ng l}^{-1}$ Luft und der Schwellenwert des (4S)-Enantiomers demzufolge ungefähr halb so groß wie der des Racemats. Die einzelnen Enantiomere der Silicium-Verbindungen wurden entsprechend ihrer GC-Elutions-Reihenfolge im Vergleich mit den entsprechenden Kohlenstoff-Analoga **8a** bestimmt.
- [73] S. R. Maynez, L. Pelavin, G. Erker, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3302–3303.
- [74] Für Spin-Spin-Kopplungskonstanten nichtplanarer Ring-Systeme siehe: (a) J. B. Lambert, J. J. Papay, S. A. Khan, K. A. Kappauf, E. S. Magyar, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6112–6118. (b) A. Wu, D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.* **2003**, *4*, 158–192.
- [75] T. Kusumoto, T. Hiyama, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 1149–1152.
- [76] (a) D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433–434. (b) A. C. Knipe, S. J. McGuinness, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, 463–466.
- [77] H. Quast, J. Carlsen, R. Janiak, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1461–1463.
- [78] Das Kieselgel wurde mit konzentrierter wässriger Ammoniak-Lösung behandelt (28% Gew.-% der Kieselgelmenge) und die resultierende Mischung so lange geschüttelt, bis ein homogenes Pulver erhalten wurde.
- [79] E. W. Thomas, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2184–2191.
- [80] Die Oberfläche des Lithium-Granulats wurde durch Zugabe von Glasscherben mechanisch aktiviert.
- [81] Eine Zuordnung der Resonanzsignale zum jeweiligen Diastereomer war aufgrund der Überlagerung der Resonanzsignale der beiden Diastereomere nicht möglich.

- [82] Eine Analyse der Spinsysteme mit dem Software-Pakets WIN-DAISY 4.05 (Lit. [70]) war aus technischen Gründen (mehr als zehn Spins in einem System) nicht möglich.
- [83] Eine Analyse der Spinsysteme mit dem Software-Pakets WIN-DAISY 4.05 (Lit. [70]) war aufgrund der Überlagerung der beiden Diastereomere nicht möglich.

Anhang A: Daten zu den Kristallstrukturanalysen

Tabelle A1: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von *rac*-**14**, **32**, **33** und **36**.

	<i>rac</i> - 14	32	33	36
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₄ OSi ₂	C ₁₈ H ₂₆ CrO ₃ Si ₂	C ₁₅ H ₂₆ Si ₂	C ₁₆ H ₂₂ OSi ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	276.52	398.57	262.54	286.52
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (14)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14)
<i>a</i> [Å]	8.8620(16)	11.6146(16)	17.692(2)	8.6660(16)
<i>b</i> [Å]	21.309(4)	13.346(2)	13.230(3)	9.0064(12)
<i>c</i> [Å]	9.1811(16)	13.960(2)	7.3790(11)	21.710(4)
β [°]	109.55(2)	94.959(17)	108.581(16)	100.32(2)
<i>V</i> [Å ³]	1633.8(5)	2155.8(6)	1637.2(5)	1667.0(5)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.124	1.228	1.065	1.142
μ [mm ⁻¹]	0.206	0.653	0.198	0.204
<i>F</i> (000)	600	840	576	616
Kristalldimensionen [mm]	0.75 × 0.25 × 0.2	0.5 × 0.5 × 0.4	0.5 × 0.4 × 0.25	0.5 × 0.4 × 0.3
Messbereich 2 θ [°]	5.08–52.04	5.34–58.36	6.16–58.36	4.90–48.32
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -26 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
gemessene Reflexe	17499	30390	11127	26027
unabhängige Reflexe	3205	5778	2129	4446
<i>R</i> _{int}	0.0392	0.0574	0.0423	0.0538
verfeinerte Parameter	197	223	81	253
Restraints	7	0	0	56
<i>S</i> ^{a)}	1.058	1.033	1.047	1.080
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0748/0.1911	0.0871/0.0000	0.0616/1.0266	0.0718/0.2707
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0396	0.0480	0.0381	0.0441
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.1130	0.1366	0.1084	0.1233
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.390/-0.253	+0.448/-0.680	+0.365/-0.296	+0.359/-0.350

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

Tabelle A2: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von *rac-37-I*, *rac-37-II* und *rac-37-III*.

	<i>rac-37-I</i>	<i>rac-37-II</i>	<i>rac-37-III</i>
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₆ CrO ₄ Si ₂	C ₁₉ H ₂₆ CrO ₄ Si ₂	C ₁₉ H ₂₆ CrO ₄ Si ₂
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	426.58	426.58	426.58
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorombisch	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2₁/n</i> (14)	<i>Pbca</i> (61)	<i>P2₁/n</i> (14)
<i>a</i> [Å]	11.237(2)	10.7355(17)	10.951(2)
<i>b</i> [Å]	13.300(2)	14.644(3)	13.346(2)
<i>c</i> [Å]	14.579(3)	26.784(5)	14.725(3)
β [°]	100.12(2)	90	95.83(2)
<i>V</i> [Å ³]	2144.9(7)	4210.7(13)	2140.9(7)
<i>Z</i>	4	8	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.321	1.346	1.323
μ [mm ⁻¹]	0.665	0.677	0.666
<i>F</i> (000)	896	1792	896
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.35 × 0.2	0.5 × 0.15 × 0.15	0.45 × 0.35 × 0.3
Messbereich 2θ [°]	4.78–52.04	4.86–52.04	4.82–52.04
Index-Breite	$-13 \leq h \leq 13,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-33 \leq l \leq 33$	$-13 \leq h \leq 13,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-18 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	22821	43195	22928
unabhängige Reflexe	4226	4146	4211
<i>R</i> _{int}	0.0599	0.0629	0.0364
verfeinerte Parameter	251	251	252
Restraints	15	12	18
<i>S</i> ^{a)}	1.041	1.004	1.083
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0717/0.7606	0.0828/0.0000	0.0543/1.8413
<i>R1</i> ^{c)} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0417	0.0432	0.0422
<i>wR2</i> ^{d)} (alle Daten)	0.1160	0.1212	0.1125
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.562/–0.403	+0.574/–0.456	+0.520/–0.393

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F_o* = beobachteter Strukturparameter; *F_c* = berechneter Strukturparameter.

Tabelle A3: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **43**, **45** und **90a**.

	43	45	90a
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₃ BrOSi ₂	C ₁₆ H ₂₂ OSi ₂	C ₂₁ H ₂₆ N ₄ O ₄
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	367.43	286.52	398.46
Messtemperatur [K]	173(2)	173(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P1</i> (2)	<i>P1</i> (2)	<i>P1</i> (2)
<i>a</i> [Å]	8.546(2)	8.7647(17)	9.2591(4)
<i>b</i> [Å]	12.173(3)	12.216(2)	10.2143(5)
<i>c</i> [Å]	18.253(4)	15.948(3)	11.6545(6)
α [°]	100.59(3)	99.83(2)	78.913(2)
β [°]	94.18(3)	96.75(2)	68.012(2)
γ [°]	90.09(3)	90.05(2)	84.167(2)
<i>V</i> [Å ³]	1861.3(7)	1670.5(5)	1002.45(8)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.311	1.139	1.320
μ [mm ⁻¹]	2.332	0.204	0.093
<i>F</i> (000)	760	616	424
Kristalldimensionen [mm]	0.5 × 0.4 × 0.1	0.5 × 0.4 × 0.3	0.48 × 0.26 × 0.22
Messbereich 2 θ [°]	4.78–58.26	4.62–57.64	3.822–56.818
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gemessene Reflexe	30114	23710	24317
unabhängige Reflexe	9185	7988	5026
<i>R</i> _{int}	0.0579	0.0499	0.0293
verfeinerte Parameter	369	351	265
Restraints	0	0	0
<i>S</i> ^{a)}	0.946	0.951	1.033
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0517/0.0000	0.0663/0.0000	0.0525/0.3100
<i>R1</i> ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0352	0.0420	0.0382
<i>wR2</i> ^{d)} (alle Daten)	0.0878	0.1148	0.1050
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.520/-0.503	+0.363/-0.230	+0.375/-0.222

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

Tabelle A4: Kristallographische Daten und Angaben zu den Kristallstrukturanalysen von **90b**, **91a** und **91b**.

	90b	91a	91b
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₄ Si	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₄	C ₁₈ H ₂₄ N ₄ O ₄ Si
Molekülmasse [g·mol ⁻¹]	414.54	372.42	388.50
Messtemperatur [K]	173(2)	100(2)	296(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 1 (2)	<i>P</i> 1 (2)	<i>P</i> 1 (2)
<i>a</i> [Å]	10.743(3)	17.6528(7)	10.9364(9)
<i>b</i> [Å]	14.579(3)	21.4017(9)	17.4897(14)
<i>c</i> [Å]	14.860(4)	22.7819(10)	22.236(2)
α [°]	82.65(3)	63.3330(10)	86.583(5)
β [°]	73.58(3)	86.908(2)	84.257(5)
γ [°]	70.58(3)	84.006(2)	72.568(4)
<i>V</i> [Å ³]	2104.0(9)	7649.2(6)	4035.5(6)
<i>Z</i>	4	16	8
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.309	1.294	1.279
μ [mm ⁻¹]	0.145	0.092	0.147
<i>F</i> (000)	880	3168	1648
Kristalldimensionen [mm]	0.3 × 0.15 × 0.1	0.46 × 0.43 × 0.41	0.5 × 0.5 × 0.5
Messbereich 2 θ [°]	5.62–52.04	3.294–49.478	3.104–55.202
Index-Breite	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, –17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 22, –28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
gemessene Reflexe	23019	144055	128375
unabhängige Reflexe	7754	26087	18586
<i>R</i> _{int}	0.0624	0.0398	0.0384
verfeinerte Parameter	531	2013	1184
Restraints	0	5	296
<i>S</i> ^{a)}	0.819	1.012	1.027
Gewichtungsschema <i>a/b</i> ^{b)}	0.0300/0.0000	0.0490/3.2383	0.0717/0.9936
<i>R</i> 1 ^{c)} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0410	0.0396	0.0475
<i>wR</i> 2 ^{d)} (alle Daten)	0.0904	0.1065	0.1462
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	+0.443/–0.312	+0.602/–0.230	+0.394/–0.287

^{a)} $S = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)\}^{0.5}$. ^{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)} $wR2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; *n* = Anzahl der Reflexe;

p = Anzahl der Parameter; *F*_o = beobachteter Strukturparameter; *F*_c = berechneter Strukturparameter.

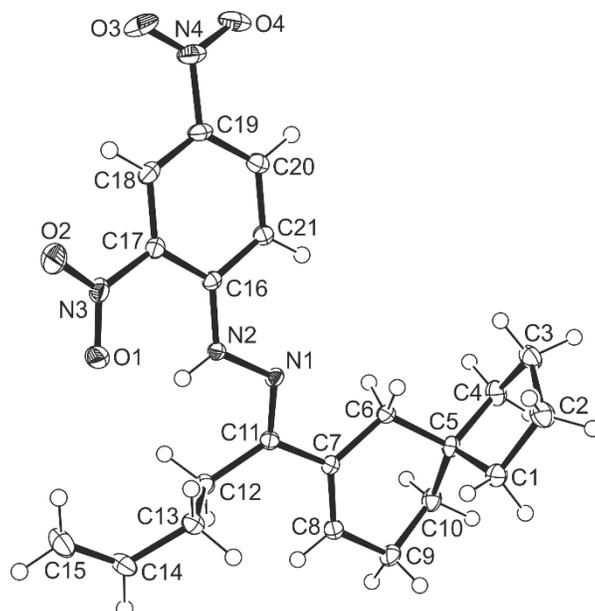


Abb. A1. Molekülstruktur von **90a** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle A5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **90a**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U_{eq}	Atome	x	y	z	U_{eq}
C1	2083(1)	6089(1)	9549(1)	20(1)	C16	1633(1)	10803(1)	4675(1)	13(1)
C2	402(1)	6537(1)	10290(1)	27(1)	C17	1272(1)	11403(1)	3606(1)	15(1)
C3	511(1)	7906(1)	10616(1)	24(1)	C18	275(1)	12519(1)	3626(1)	17(1)
C4	2237(1)	8013(1)	10382(1)	22(1)	C19	-376(1)	13042(1)	4714(1)	18(1)
C5	3098(1)	7306(1)	9252(1)	16(1)	C20	-110(1)	12454(1)	5807(1)	17(1)
C6	3094(1)	8209(1)	8035(1)	16(1)	C21	861(1)	11351(1)	5790(1)	15(1)
C7	4204(1)	7729(1)	6854(1)	14(1)	N1	2842(1)	9165(1)	5762(1)	14(1)
C8	5310(1)	6778(1)	6877(1)	17(1)	N2	2660(1)	9765(1)	4658(1)	14(1)
C9	5575(1)	6126(1)	8048(1)	20(1)	N3	1906(1)	10882(1)	2440(1)	18(1)
C10	4781(1)	6903(1)	9123(1)	20(1)	N4	-1332(1)	14261(1)	4716(1)	24(1)
C11	4041(1)	8358(1)	5657(1)	14(1)	O1	2940(1)	9992(1)	2320(1)	23(1)
C12	5250(1)	8120(1)	4414(1)	15(1)	O2	1395(1)	11334(1)	1609(1)	32(1)
C13	4809(1)	7115(1)	3778(1)	18(1)	O3	-1610(1)	14737(1)	3770(1)	39(1)
C14	6094(1)	7008(1)	2540(1)	22(1)	O4	-1818(1)	14757(1)	5678(1)	28(1)
C15	6067(2)	7631(1)	1452(1)	28(1)					

Tabelle A6. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **90a**.

C1–C5	1.5411(15)	C8–C9	1.4949(15)	C16–C21	1.4195(14)
C1–C2	1.5425(17)	C8–H8	0.9500	C16–C17	1.4198(14)
C1–H1A	0.9900	C9–C10	1.5210(16)	C17–C18	1.3901(15)
C1–H1B	0.9900	C9–H9A	0.9900	C17–N3	1.4460(14)
C2–C3	1.5397(18)	C9–H9B	0.9900	C18–C19	1.3708(16)
C2–H2A	0.9900	C10–H10A	0.9900	C18–H18	0.9500
C2–H2B	0.9900	C10–H10B	0.9900	C19–C20	1.3978(16)
C3–C4	1.5285(17)	C11–N1	1.2949(14)	C19–N4	1.4519(14)
C3–H3A	0.9900	C11–C12	1.5092(14)	C20–C21	1.3667(15)
C3–H3B	0.9900	C12–C13	1.5404(15)	C20–H20	0.9500
C4–C5	1.5348(15)	C12–H12A	0.9900	C21–H21	0.9500
C4–H4A	0.9900	C12–H12B	0.9900	N1–N2	1.3777(12)
C4–H4B	0.9900	C13–C14	1.5025(15)	N2–H2	0.860(14)
C5–C10	1.5287(15)	C13–H13A	0.9900	N2–H2	0.860(14)
C5–C6	1.5370(14)	C13–H13B	0.9900	N3–O2	1.2258(12)
C6–C7	1.5141(14)	C14–C15	1.3131(17)	N3–O1	1.2388(12)
C6–H6A	0.9900	C14–H14	0.9500	N4–O3	1.2248(14)
C6–H6B	0.9900	C15–H15A	0.9500	N4–O4	1.2288(14)
C7–C8	1.3421(15)	C15–H15B	0.9500		
C7–C11	1.4740(14)	C16–N2	1.3485(13)		
C5–C1–C2	106.23(9)	C8–C9–C10	112.17(9)	C18–C19–C20	121.78(10)
C3–C2–C1	106.41(10)	C9–C10–C5	111.52(9)	C18–C19–N4	118.85(10)
C4–C3–C2	104.54(10)	N1–C11–C7	115.08(9)	C20–C19–N4	119.35(10)
C3–C4–C5	104.48(9)	N1–C11–C12	123.53(9)	C21–C20–C19	119.60(10)
C10–C5–C4	112.60(9)	C7–C11–C12	121.30(9)	C20–C21–C16	121.24(10)
C10–C5–C6	109.07(9)	C11–C12–C13	115.25(9)	C11–N1–N2	116.30(9)
C4–C5–C6	110.18(9)	C14–C13–C12	109.34(9)	C16–N2–N1	119.15(9)
C10–C5–C1	112.46(9)	C15–C14–C13	124.09(11)	O2–N3–O1	122.44(10)
C4–C5–C1	102.07(9)	N2–C16–C21	120.32(9)	O2–N3–C17	118.75(9)
C6–C5–C1	110.31(9)	N2–C16–C17	122.80(10)	O1–N3–C17	118.80(9)
C7–C6–C5	113.77(9)	C21–C16–C17	116.89(9)	O3–N4–O4	123.63(10)
C8–C7–C11	120.62(10)	C18–C17–C16	121.73(10)	O3–N4–C19	118.77(11)
C8–C7–C6	121.99(9)	C18–C17–N3	116.23(9)	O4–N4–C19	117.59(10)
C11–C7–C6	117.39(9)	C16–C17–N3	122.04(9)		
C7–C8–C9	123.54(10)	C19–C18–C17	118.61(10)		

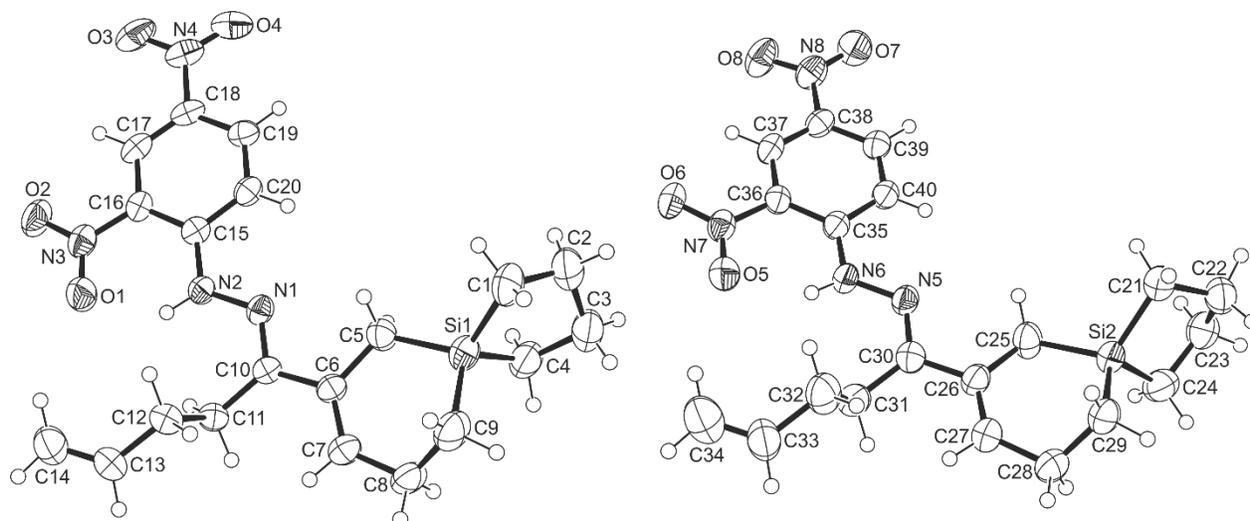


Abb. A2. Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **90b** (Molekül I, links; Molekül II, rechts) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der Moleküle I und II im Kristall wieder.

Tabelle A7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **90b**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U_{eq}	Atome	x	y	z	U_{eq}
Si1	7337(1)	5275(1)	3526(1)	52(1)	Si2	1132(1)	8238(1)	3377(1)	49(1)
O1	8954(2)	6866(2)	-2232(1)	60(1)	O5	5655(2)	12132(1)	1425(1)	54(1)
O2	9947(2)	7868(1)	-3075(1)	63(1)	O6	6426(2)	12793(1)	84(1)	52(1)
O3	11802(2)	9585(1)	-312(2)	65(1)	O7	4131(2)	11527(2)	-2704(2)	66(1)
O4	11720(3)	9813(1)	-1772(2)	77(1)	O8	5237(3)	12520(2)	-2662(2)	72(1)
N1	8588(2)	6149(1)	442(1)	38(1)	N5	3219(2)	10527(1)	2034(2)	43(1)
N2	8920(2)	6529(1)	-457(2)	38(1)	N6	3978(3)	11129(2)	1584(2)	44(1)
N3	9578(3)	7466(2)	-2318(2)	47(1)	N7	5737(2)	12292(1)	573(2)	43(1)
N4	11489(3)	9409(2)	-997(2)	56(1)	N8	4626(3)	11938(2)	-2283(2)	55(1)
C1	6642(3)	6304(2)	4344(2)	61(1)	C21	1698(3)	7243(2)	2527(2)	54(1)
C2	7582(4)	6039(2)	5013(2)	74(1)	C22	446(3)	6914(2)	2674(2)	59(1)
C3	8135(4)	4940(2)	5115(2)	72(1)	C23	-818(3)	7803(2)	2849(2)	61(1)
C4	8689(4)	4532(2)	4130(2)	65(1)	C24	-733(3)	8393(2)	3610(2)	62(1)
C5	8020(3)	5573(2)	2265(2)	46(1)	C25	1624(3)	9344(2)	2852(2)	54(1)
C6	7738(3)	5064(2)	1541(2)	38(1)	C26	2223(3)	9784(2)	3430(2)	46(1)
C7	7156(3)	4354(2)	1766(2)	45(1)	C27	2112(3)	9569(2)	4349(2)	54(1)
C8	6645(3)	3941(2)	2723(2)	54(1)	C28	1469(3)	8854(2)	4947(2)	55(1)
C9	6064(4)	4678(2)	3498(2)	66(1)	C29	1783(4)	7919(2)	4445(2)	57(1)
C10	8133(3)	5404(2)	560(2)	34(1)	C30	2940(3)	10483(2)	2952(2)	47(1)
C11	7982(3)	4953(2)	-248(2)	38(1)	C31	3302(3)	11121(2)	3507(2)	56(1)
C12	6663(3)	5514(2)	-545(2)	42(1)	C32	4745(4)	10675(2)	3652(2)	65(1)
C13	6569(3)	5092(2)	-1381(2)	49(1)	C33	5020(4)	11373(2)	4200(2)	70(1)
C14	6655(4)	5513(2)	-2215(2)	69(1)	C34	5906(4)	11809(2)	3860(3)	86(1)

Fortsetzung Tab. A7.

C15	9514(3)	7245(2)	-604(2)	36(1)	C35	4174(3)	11310(2)	646(2)	39(1)
C16	9871(3)	7701(2)	-1496(2)	39(1)	C36	4988(3)	11891(2)	135(2)	38(1)
C17	10520(3)	8402(2)	-1619(2)	44(1)	C37	5127(3)	12094(2)	-821(2)	42(1)
C18	10804(3)	8674(2)	-869(2)	44(1)	C38	4472(3)	11717(2)	-1276(2)	42(1)
C19	10443(3)	8255(2)	24(2)	42(1)	C39	3676(3)	11133(2)	-809(2)	41(1)
C20	9815(3)	7558(2)	153(2)	39(1)	C40	3524(3)	10940(2)	129(2)	41(1)

Tabelle A8. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **90b**.

Si1-C5	1.861(3)	C10-C11	1.510(3)	N7-C36	1.455(3)
Si1-C9	1.861(3)	C11-C12	1.537(4)	N8-C38	1.463(3)
Si1-C1	1.868(3)	C12-C13	1.496(3)	C21-C22	1.525(4)
Si1-C4	1.879(3)	C13-C14	1.304(4)	C22-C23	1.519(4)
O1-N3	1.241(3)	C15-C16	1.414(3)	C23-C24	1.546(4)
O2-N3	1.225(3)	C15-C20	1.419(3)	C25-C26	1.515(4)
O3-N4	1.238(3)	C16-C17	1.385(4)	C26-C27	1.343(4)
O4-N4	1.223(3)	C17-C18	1.371(4)	C26-C30	1.470(4)
N1-C10	1.305(3)	C18-C19	1.394(4)	C27-C28	1.499(4)
N1-N2	1.375(3)	C19-C20	1.364(4)	C28-C29	1.530(3)
N2-C15	1.361(3)	Si2-C29	1.857(3)	C30-C31	1.521(4)
N3-C16	1.452(3)	Si2-C25	1.872(3)	C31-C32	1.535(5)
N4-C18	1.456(3)	Si2-C24	1.874(4)	C32-C33	1.527(4)
C1-C2	1.539(4)	Si2-C21	1.874(3)	C33-C34	1.271(5)
C2-C3	1.517(4)	O5-N7	1.241(3)	C35-C36	1.418(4)
C3-C4	1.532(4)	O6-N7	1.237(3)	C35-C40	1.423(4)
C5-C6	1.528(3)	O7-N8	1.236(3)	C36-C37	1.391(4)
C6-C7	1.341(4)	O8-N8	1.229(3)	C37-C38	1.369(4)
C6-C10	1.469(3)	N5-C30	1.310(3)	C38-C39	1.391(4)
C7-C8	1.499(4)	N5-N6	1.379(3)	C39-C40	1.361(4)
C8-C9	1.528(4)	N6-C35	1.355(3)		
C5-Si1-C9	103.20(14)	C13-C12-C11	112.14(19)	C23-C22-C21	108.5(2)
C5-Si1-C1	116.66(13)	C14-C13-C12	124.9(3)	C22-C23-C24	108.0(3)
C9-Si1-C1	113.86(15)	N2-C15-C16	122.9(2)	C23-C24-Si2	104.5(2)
C5-Si1-C4	113.86(15)	N2-C15-C20	119.9(2)	C26-C25-Si2	116.43(19)
C9-Si1-C4	114.75(15)	C16-C15-C20	117.2(2)	C27-C26-C30	119.6(3)
C1-Si1-C4	95.12(14)	C17-C16-C15	120.8(2)	C27-C26-C25	122.8(3)
C10-N1-N2	117.5(2)	C17-C16-N3	116.9(2)	C30-C26-C25	117.6(2)
C15-N2-N1	118.3(2)	C15-C16-N3	122.3(2)	C26-C27-C28	127.3(3)
O2-N3-O1	122.0(2)	C18-C17-C16	120.0(2)	C27-C28-C29	113.0(2)
O2-N3-C16	119.0(2)	C17-C18-C19	120.8(2)	C28-C29-Si2	108.8(2)
O1-N3-C16	119.0(2)	C17-C18-N4	120.1(3)	N5-C30-C26	115.9(2)
O4-N4-O3	124.1(3)	C19-C18-N4	119.1(3)	N5-C30-C31	122.9(3)
O4-N4-C18	118.1(3)	C20-C19-C18	119.8(3)	C26-C30-C31	121.1(2)
O3-N4-C18	117.7(3)	C19-C20-C15	121.4(2)	C30-C31-C32	113.0(2)
C2-C1-Si1	105.0(2)	C29-Si2-C25	104.47(13)	C33-C32-C31	109.1(3)
C3-C2-C1	108.9(3)	C29-Si2-C24	113.69(15)	C34-C33-C32	123.8(4)
C2-C3-C4	108.0(2)	C25-Si2-C24	114.52(15)	N6-C35-C36	122.6(2)

Fortsetzung Tab. A8.

C3–C4–Si1	102.5(2)	C29–Si2–C21	116.14(13)	N6–C35–C40	120.6(3)
C6–C5–Si1	117.28(19)	C25–Si2–C21	113.51(13)	C36–C35–C40	116.8(2)
C7–C6–C10	120.6(2)	C24–Si2–C21	94.89(14)	C37–C36–C35	121.2(2)
C7–C6–C5	123.4(2)	C30–N5–N6	115.9(2)	C37–C36–N7	116.4(2)
C10–C6–C5	116.0(2)	C35–N6–N5	119.7(2)	C35–C36–N7	122.4(2)
C6–C7–C8	128.0(3)	O6–N7–O5	121.9(2)	C38–C37–C36	119.1(3)
C7–C8–C9	114.3(2)	O6–N7–C36	118.9(2)	C37–C38–C39	121.9(3)
C8–C9–Si1	110.8(2)	O5–N7–C36	119.2(2)	C37–C38–N8	118.5(3)
N1–C10–C6	114.6(2)	O8–N8–O7	123.7(3)	C39–C38–N8	119.6(3)
N1–C10–C11	122.5(2)	O8–N8–C38	118.2(3)	C40–C39–C38	119.3(3)
C6–C10–C11	122.9(2)	O7–N8–C38	118.1(3)	C39–C40–C35	121.7(3)
C10–C11–C12	112.79(19)	C22–C21–Si2	104.4(2)		

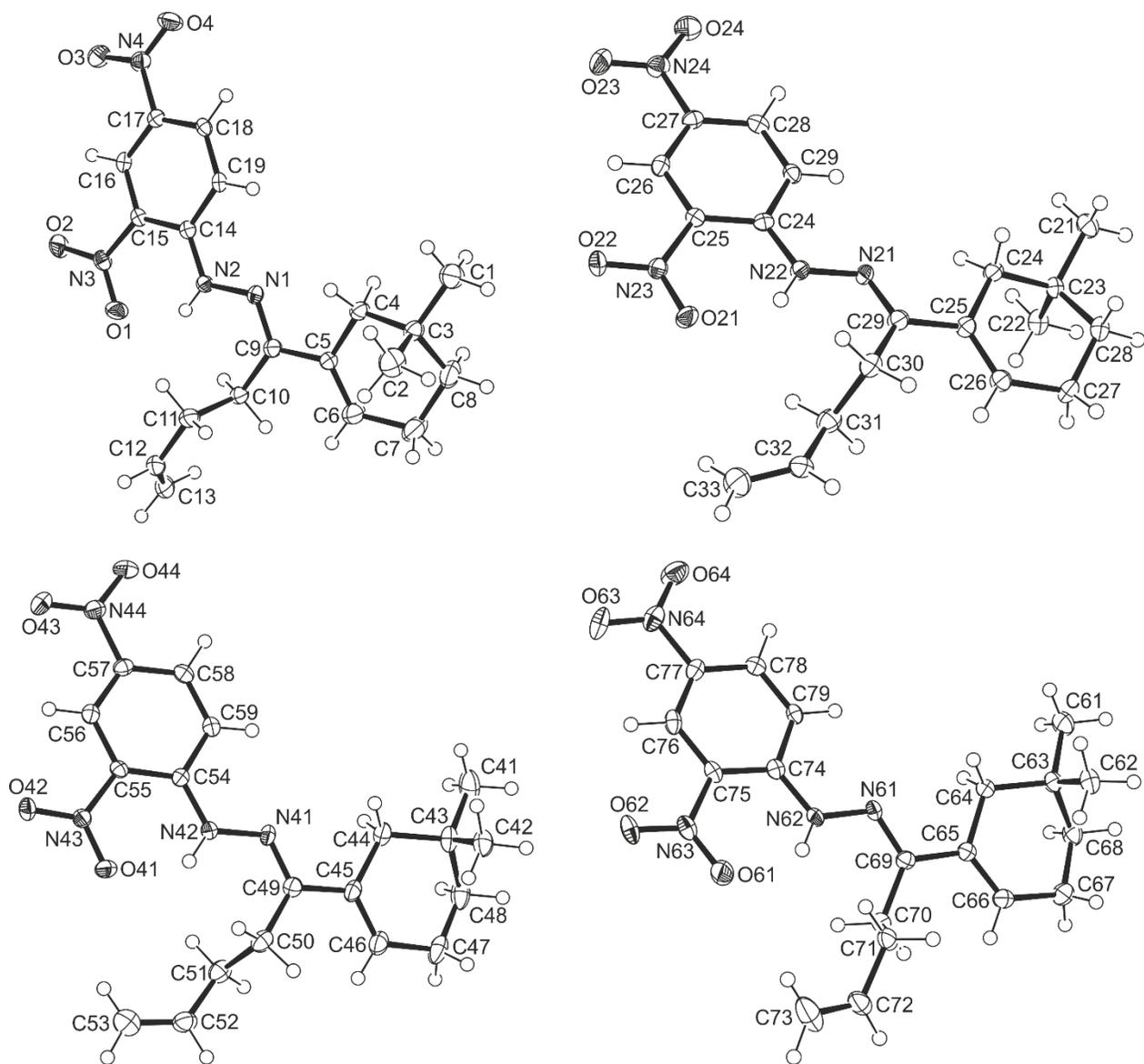


Abb. A3. Molekülstrukturen von vier der acht kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **91a** (Molekül I, links oben; Molekül II, rechts oben; Molekül III, links unten; Molekül IV, rechts unten) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der Moleküle I–IV im Kristall wieder.

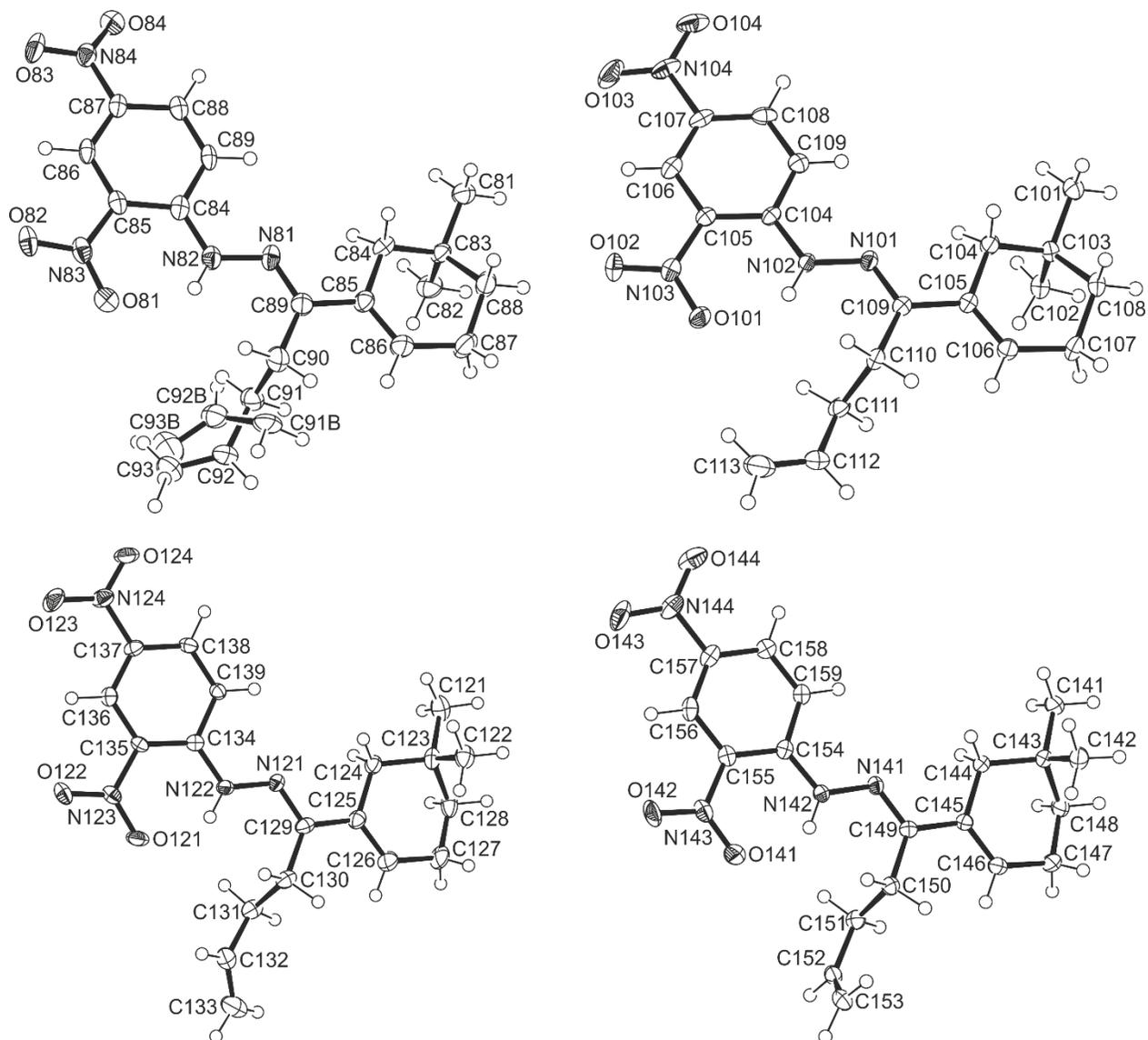


Abb. A4. Molekülstrukturen von vier der acht kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **91a** (Molekül V, links oben; Molekül VI, rechts oben; Molekül VII, links unten; Molekül VIII, rechts unten) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der Moleküle V–VIII im Kristall wieder.

Tabelle A9. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **91a**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U_{eq}	Atome	x	y	z	U_{eq}
C1	3858(1)	1332(1)	1874(1)	38(1)	C83	-774(1)	1227(1)	7087(1)	24(1)
C2	3637(1)	82(1)	2550(1)	37(1)	C84	24(1)	868(1)	7326(1)	24(1)
C3	3864(1)	744(1)	2571(1)	23(1)	C85	41(1)	258(1)	8005(1)	24(1)
C4	4665(1)	605(1)	2866(1)	21(1)	C86	-596(1)	-40(1)	8290(1)	35(1)
C5	4693(1)	152(1)	3603(1)	19(1)	C87	-1361(1)	174(1)	7975(1)	41(1)

Fortsetzung Tab. A9.

C6	4054(1)	34(1)	3967(1)	32(1)	C88	-1313(1)	656(1)	7242(1)	33(1)
C7	3277(1)	358(1)	3705(1)	40(1)	C89	782(1)	-7(1)	8339(1)	26(1)
C8	3303(1)	943(1)	3006(1)	35(1)	C90	844(1)	-607(1)	9017(1)	38(1)
C9	5445(1)	-121(1)	3912(1)	18(1)	C91	761(2)	-284(2)	9512(1)	30(1)
C10	5515(1)	-608(1)	4640(1)	21(1)	C92	839(1)	-854(1)	10202(1)	34(1)
C11	5667(1)	-1372(1)	4762(1)	23(1)	C93	1373(2)	-928(2)	10599(2)	40(1)
C12	5720(1)	-1896(1)	5470(1)	26(1)	C90B	844(1)	-607(1)	9017(1)	38(1)
C13	5662(1)	-1763(1)	5980(1)	32(1)	C91B	551(5)	-718(6)	9697(4)	42(3)
C14	7372(1)	99(1)	3492(1)	15(1)	C92B	1059(5)	-286(5)	9855(5)	39(3)
C15	8104(1)	-117(1)	3783(1)	16(1)	C93B	1427(8)	-534(10)	10400(7)	56(4)
C16	8750(1)	181(1)	3436(1)	16(1)	C94	2671(1)	414(1)	7931(1)	21(1)
C17	8680(1)	687(1)	2801(1)	17(1)	C95	3426(1)	252(1)	8178(1)	22(1)
C18	7976(1)	897(1)	2485(1)	16(1)	C96	4029(1)	604(1)	7794(1)	22(1)
C19	7340(1)	608(1)	2825(1)	15(1)	C97	3889(1)	1109(1)	7166(1)	21(1)
N1	6030(1)	84(1)	3527(1)	17(1)	C98	3163(1)	1258(1)	6892(1)	22(1)
N2	6731(1)	-158(1)	3824(1)	18(1)	C99	2573(1)	915(1)	7266(1)	21(1)
N3	8226(1)	-650(1)	4451(1)	21(1)	N81	1353(1)	325(1)	8004(1)	24(1)
N4	9362(1)	1003(1)	2452(1)	24(1)	N82	2060(1)	115(1)	8295(1)	25(1)
O1	7666(1)	-880(1)	4811(1)	28(1)	N83	3614(1)	-281(1)	8836(1)	26(1)
O2	8884(1)	-862(1)	4644(1)	29(1)	N84	4503(1)	1513(1)	6776(1)	27(1)
O3	9973(1)	795(1)	2747(1)	32(1)	O81	3086(1)	-564(1)	9217(1)	35(1)
O4	9294(1)	1463(1)	1882(1)	33(1)	O82	4286(1)	-440(1)	8999(1)	34(1)
N20	10775(1)	4081(1)	3119(1)	18(1)	O83	5157(1)	1297(1)	6969(1)	46(1)
C21	10962(1)	3323(1)	1696(1)	27(1)	O84	4335(1)	2055(1)	6275(1)	36(1)
C22	11166(1)	2018(1)	2139(1)	24(1)	C101	6575(1)	2724(1)	7106(1)	28(1)
C23	10974(1)	2625(1)	2317(1)	19(1)	C102	6584(1)	1427(1)	7772(1)	24(1)
C24	10181(1)	2573(1)	2645(1)	20(1)	C103	6404(1)	2137(1)	7782(1)	19(1)
C25	10162(1)	2063(1)	3364(1)	18(1)	C104	5554(1)	2234(1)	7939(1)	20(1)
C26	10798(1)	1797(1)	3718(1)	20(1)	C105	5342(1)	1809(1)	8655(1)	18(1)
C27	11582(1)	1962(1)	3447(1)	22(1)	C106	5872(1)	1537(1)	9124(1)	22(1)
C28	11575(1)	2608(1)	2784(1)	21(1)	C107	6705(1)	1611(1)	8995(1)	24(1)
C29	9408(1)	1868(1)	3668(1)	20(1)	C108	6879(1)	2171(1)	8308(1)	22(1)
C30	9310(1)	1525(1)	4408(1)	23(1)	C109	4526(1)	1714(1)	8809(1)	17(1)
C31	9281(1)	733(1)	4700(1)	25(1)	C110	4236(1)	1387(1)	9507(1)	18(1)
C32	9182(1)	414(1)	5438(1)	24(1)	C111	4029(1)	626(1)	9772(1)	23(1)
C33	8648(1)	14(1)	5772(1)	34(1)	C112	3775(1)	365(1)	10478(1)	31(1)
C34	7526(1)	1989(1)	3183(1)	15(1)	C113	3072(1)	327(1)	10679(1)	43(1)
C35	6804(1)	1738(1)	3438(1)	15(1)	C114	2833(1)	2113(1)	7920(1)	16(1)
C36	6158(1)	1966(1)	3047(1)	17(1)	C115	2052(1)	1982(1)	7999(1)	17(1)
C37	6225(1)	2436(1)	2399(1)	18(1)	C116	1559(1)	2270(1)	7468(1)	20(1)
C38	6929(1)	2671(1)	2120(1)	19(1)	C117	1837(1)	2686(1)	6861(1)	22(1)
C39	7562(1)	2447(1)	2502(1)	17(1)	C118	2600(1)	2825(1)	6755(1)	22(1)
N21	8847(1)	2021(1)	3269(1)	17(1)	C119	3088(1)	2541(1)	7276(1)	19(1)
N22	8152(1)	1807(1)	3556(1)	18(1)	N101	4087(1)	1945(1)	8303(1)	18(1)
N23	6710(1)	1213(1)	4108(1)	17(1)	N102	3324(1)	1854(1)	8429(1)	17(1)
N24	5552(1)	2692(1)	1990(1)	24(1)	N103	1725(1)	1527(1)	8625(1)	20(1)
O21	7268(1)	1000(1)	4483(1)	26(1)	N104	1314(1)	2995(1)	6311(1)	30(1)
O22	6083(1)	992(1)	4288(1)	22(1)	O101	2152(1)	1231(1)	9112(1)	26(1)

Fortsetzung Tab. A9.

O23	4932(1)	2493(1)	2236(1)	33(1)	O102	1045(1)	1446(1)	8659(1)	27(1)
O24	5632(1)	3106(1)	1406(1)	34(1)	O103	659(1)	2821(1)	6401(1)	44(1)
C41	6724(1)	1926(1)	5765(1)	40(1)	O104	1553(1)	3424(1)	5778(1)	39(1)
C42	6298(1)	3205(1)	5230(1)	28(1)	C121	1399(1)	1770(1)	10576(1)	35(1)
C43	6619(1)	2580(1)	5109(1)	24(1)	C122	1174(1)	3062(1)	10184(1)	30(1)
C44	7396(1)	2724(1)	4756(1)	24(1)	C123	1438(1)	2484(1)	9980(1)	24(1)
C45	7347(1)	3246(1)	4037(1)	22(1)	C124	2266(1)	2561(1)	9731(1)	22(1)
C46	6701(1)	3387(1)	3702(1)	27(1)	C125	2356(1)	3156(1)	9052(1)	23(1)
C47	5973(1)	3069(1)	3998(1)	33(1)	C126	1765(1)	3437(1)	8640(1)	32(1)
C48	6073(1)	2459(1)	4678(1)	33(1)	C127	976(1)	3210(1)	8808(1)	40(1)
C49	8047(1)	3571(1)	3713(1)	22(1)	C128	935(1)	2530(1)	9434(1)	33(1)
C50	8033(1)	4188(1)	3032(1)	24(1)	C129	3121(1)	3403(1)	8855(1)	21(1)
C51	8256(1)	3952(1)	2498(1)	26(1)	C130	3257(1)	4028(1)	8209(1)	23(1)
C52	8316(1)	4560(1)	1833(1)	28(1)	C131	3522(1)	3828(1)	7660(1)	26(1)
C53	8938(1)	4744(1)	1496(1)	45(1)	C132	3777(1)	4446(1)	7061(1)	31(1)
C54	9998(1)	3302(1)	4073(1)	15(1)	C133	3476(1)	4699(1)	6482(1)	41(1)
C55	10713(1)	3538(1)	3786(1)	16(1)	C134	4956(1)	2928(1)	9524(1)	16(1)
C56	11388(1)	3257(1)	4132(1)	17(1)	C135	5729(1)	3068(1)	9363(1)	17(1)
C57	11361(1)	2744(1)	4766(1)	18(1)	C136	6305(1)	2739(1)	9825(1)	19(1)
C58	10668(1)	2501(1)	5071(1)	18(1)	C137	6115(1)	2275(1)	10448(1)	20(1)
C59	10007(1)	2776(1)	4734(1)	17(1)	C138	5359(1)	2132(1)	10632(1)	20(1)
N41	8665(1)	3289(1)	4051(1)	18(1)	C139	4796(1)	2451(1)	10182(1)	18(1)
N42	9333(1)	3562(1)	3749(1)	19(1)	N122	4385(1)	3235(1)	9087(1)	19(1)
N43	12060(1)	2451(1)	5137(1)	22(1)	N123	5960(1)	3561(1)	8713(1)	20(1)
O41	10184(1)	4368(1)	2795(1)	28(1)	N124	6707(1)	1925(1)	10936(1)	27(1)
O42	11410(1)	4247(1)	2890(1)	21(1)	O121	5467(1)	3872(1)	8283(1)	29(1)
O43	12668(1)	2666(1)	4872(1)	32(1)	O122	6637(1)	3659(1)	8605(1)	25(1)
O44	12012(1)	1994(1)	5711(1)	30(1)	O123	7372(1)	2034(1)	10774(1)	42(1)
C61	6133(1)	6096(1)	4836(1)	32(1)	O124	6511(1)	1524(1)	11497(1)	34(1)
C62	6106(1)	4801(1)	5463(1)	27(1)	C141	8520(1)	3262(1)	10927(1)	27(1)
C63	6261(1)	5465(1)	5511(1)	21(1)	C142	8758(1)	3188(1)	9872(1)	28(1)
C64	7086(1)	5412(1)	5720(1)	19(1)	C143	8532(1)	3687(1)	10181(1)	21(1)
C65	7232(1)	4923(1)	6439(1)	17(1)	C144	7736(1)	4066(1)	9945(1)	19(1)
C66	6656(1)	4717(1)	6870(1)	23(1)	C145	7727(1)	4621(1)	9236(1)	18(1)
C67	5833(1)	4957(1)	6701(1)	29(1)	C146	8371(1)	4884(1)	8928(1)	25(1)
C68	5726(1)	5568(1)	6019(1)	26(1)	C147	9137(1)	4684(1)	9242(1)	30(1)
C69	8031(1)	4693(1)	6651(1)	18(1)	C148	9094(1)	4248(1)	9985(1)	26(1)
C70	8234(1)	4224(1)	7359(1)	20(1)	C149	6986(1)	4885(1)	8904(1)	17(1)
C71	8389(1)	3448(1)	7506(1)	24(1)	C150	6941(1)	5370(1)	8176(1)	20(1)
C72	8618(1)	3006(1)	8207(1)	31(1)	C151	6791(1)	6142(1)	8038(1)	22(1)
C73	9288(1)	2661(1)	8395(1)	46(1)	C152	6691(1)	6648(1)	7328(1)	23(1)
C74	9851(1)	5027(1)	5947(1)	16(1)	C153	6760(1)	6501(1)	6826(1)	28(1)
C75	10635(1)	4842(1)	6103(1)	18(1)	C154	5041(1)	4745(1)	9287(1)	16(1)
C76	11200(1)	5182(1)	5658(1)	20(1)	C155	4316(1)	5020(1)	8982(1)	19(1)
C77	10988(1)	5710(1)	5053(1)	18(1)	C156	3648(1)	4770(1)	9315(1)	21(1)
C78	10224(1)	5907(1)	4880(1)	17(1)	C157	3682(1)	4244(1)	9942(1)	21(1)
C79	9668(1)	5576(1)	5316(1)	16(1)	C158	4380(1)	3967(1)	10267(1)	19(1)
N61	8539(1)	4930(1)	6187(1)	17(1)	C159	5040(1)	4220(1)	9947(1)	18(1)

Fortsetzung Tab. A9.

N62	9287(1)	4719(1)	6376(1)	18(1)	N141	6390(1)	4686(1)	9279(1)	17(1)
N63	10895(1)	4297(1)	6737(1)	22(1)	N142	5698(1)	4962(1)	8964(1)	18(1)
N64	11577(1)	6078(1)	4587(1)	26(1)	N143	4236(1)	5558(1)	8311(1)	24(1)
O61	10420(1)	3939(1)	7134(1)	35(1)	N144	2977(1)	3958(1)	10267(1)	28(1)
O62	11576(1)	4200(1)	6865(1)	31(1)	N145	3656(1)	3043(1)	9271(1)	19(1)
O63	12244(1)	5903(1)	4757(1)	37(1)	O141	4815(1)	5797(1)	7986(1)	33(1)
O64	11373(1)	6544(1)	4046(1)	37(1)	O142	3593(1)	5761(1)	8078(1)	34(1)
C81	-752(1)	1694(1)	6345(1)	31(1)	O143	2370(1)	4273(1)	10007(1)	41(1)
C82	-1036(1)	1691(1)	7423(1)	34(1)	O144	3027(1)	3412(1)	10783(1)	38(1)

Tabelle A10. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **91a**.

C1–C3	1.520(3)	C54–N42	1.349(2)	C106–C107	1.495(2)
C1–H1A	0.98	C54–C59	1.420(2)	C106–H106	0.95
C1–H1B	0.98	C54–C55	1.421(2)	C107–C108	1.524(2)
C1–H1C	0.98	C55–C56	1.390(2)	C107–H10I	0.99
C2–C3	1.534(3)	C56–C57	1.369(2)	C107–H10J	0.99
C2–H2A	0.98	C56–H56	0.95	C108–H10K	0.99
C2–H2B	0.98	C57–C58	1.401(2)	C108–H10L	0.99
C2–H2C	0.98	C57–N43	1.452(2)	C109–N101	1.296(2)
C3–C8	1.525(3)	C58–C59	1.359(2)	C109–C110	1.506(2)
C3–C4	1.540(2)	C58–H58	0.95	C110–C111	1.539(2)
C4–C5	1.516(2)	C59–H59	0.95	C110–H11A	0.99
C4–H4A	0.99	N41–N42	1.3801(19)	C110–H11B	0.99
C4–H4B	0.99	N42–H42	0.871(19)	C111–C112	1.504(3)
C5–C6	1.338(2)	N43–O43	1.2291(18)	C111–H11C	0.99
C5–C9	1.473(2)	N43–O44	1.2376(18)	C111–H11D	0.99
C6–C7	1.496(3)	C61–C63	1.533(2)	C112–C113	1.298(3)
C6–H6	0.95	C61–H61A	0.98	C112–H112	0.95
C7–C8	1.523(3)	C61–H61B	0.98	C113–H11E	0.95
C7–H7A	0.99	C61–H61C	0.98	C113–H11F	0.95
C7–H7B	0.99	C62–C63	1.526(2)	C114–N102	1.355(2)
C8–H8A	0.99	C62–H62A	0.98	C114–C119	1.415(2)
C8–H8B	0.99	C62–H62B	0.98	C114–C115	1.422(2)
C9–N1	1.297(2)	C62–H62C	0.98	C115–C116	1.389(2)
C9–C10	1.514(2)	C63–C68	1.531(2)	C115–N103	1.449(2)
C10–C11	1.527(2)	C63–C64	1.534(2)	C116–C117	1.364(2)
C10–H10M	0.99	C64–C65	1.516(2)	C116–H116	0.95
C10–H10N	0.99	C64–H64A	0.99	C117–C118	1.395(3)
C11–C12	1.497(2)	C64–H64B	0.99	C117–N104	1.453(2)
C11–H11G	0.99	C65–C66	1.339(2)	C118–C119	1.368(2)
C11–H11H	0.99	C65–C69	1.475(2)	C118–H118	0.95
C12–C13	1.311(3)	C66–C67	1.499(2)	C119–H119	0.95
C12–H12	0.95	C66–H66	0.95	N101–N102	1.3775(19)
C13–H13G	0.95	C67–C68	1.522(3)	N102–H102	0.850(18)
C13–H13H	0.95	C67–H67A	0.99	N103–O102	1.2235(17)
C14–N2	1.351(2)	C67–H67B	0.99	N103–O101	1.2489(18)
C14–C19	1.417(2)	C68–H68A	0.99	N104–O103	1.231(2)

Fortsetzung Tab. A10.

C14–C15	1.420(2)	C68–H68B	0.99	N104–O104	1.232(2)
C15–C16	1.390(2)	C69–N61	1.300(2)	C121–C123	1.527(3)
C15–N3	1.446(2)	C69–C70	1.507(2)	C121–H12A	0.98
C16–C17	1.367(2)	C70–C71	1.537(2)	C121–H12B	0.98
C16–H16	0.95	C70–H70A	0.99	C121–H12C	0.98
C17–C18	1.397(2)	C70–H70B	0.99	C122–C123	1.529(2)
C17–N4	1.457(2)	C71–C72	1.497(2)	C122–H12D	0.98
C18–C19	1.367(2)	C71–H71A	0.99	C122–H12E	0.98
C18–H18	0.95	C71–H71B	0.99	C122–H12F	0.98
C19–H19	0.95	C72–C73	1.311(3)	C123–C128	1.529(3)
N1–N2	1.3786(19)	C72–H72	0.95	C123–C124	1.536(2)
N2–H2	0.831(19)	C73–H73A	0.95	C124–C125	1.511(2)
N3–O2	1.2300(17)	C73–H73B	0.95	C124–H12G	0.99
N3–O1	1.2429(18)	C74–N62	1.353(2)	C124–H12H	0.99
N4–O4	1.2301(19)	C74–C79	1.417(2)	C125–C126	1.341(2)
N4–O3	1.2332(18)	C74–C75	1.419(2)	C125–C129	1.476(2)
N20–O42	1.2288(17)	C75–C76	1.390(2)	C126–C127	1.496(3)
N20–O41	1.2453(17)	C75–N63	1.450(2)	C126–H126	0.95
N20–C55	1.448(2)	C76–C77	1.373(2)	C127–C128	1.518(3)
C21–C23	1.528(2)	C76–H76	0.95	C127–H12I	0.99
C21–H21A	0.98	C77–C78	1.394(2)	C127–H12J	0.99
C21–H21B	0.98	C77–N64	1.460(2)	C128–H12K	0.99
C21–H21C	0.98	C78–C79	1.363(2)	C128–H12L	0.99
C22–C23	1.527(2)	C78–H78	0.95	C129–N145	1.292(2)
C22–H22A	0.98	C79–H79	0.95	C129–C130	1.509(2)
C22–H22B	0.98	N61–N62	1.3776(19)	C130–C131	1.530(2)
C22–H22C	0.98	N62–H62	0.845(18)	C130–H13A	0.99
C23–C28	1.530(2)	N63–O62	1.2280(18)	C130–H13B	0.99
C23–C24	1.541(2)	N63–O61	1.2396(19)	C131–C132	1.502(3)
C24–C25	1.509(2)	N64–O63	1.2262(19)	C131–H13C	0.99
C24–H24A	0.99	N64–O64	1.230(2)	C131–H13D	0.99
C24–H24B	0.99	C81–C83	1.530(2)	C132–C133	1.299(3)
C25–C26	1.336(2)	C81–H81A	0.98	C132–H132	0.95
C25–C29	1.476(2)	C81–H81B	0.98	C133–H13E	0.95
C26–C27	1.496(2)	C81–H81C	0.98	C133–H13F	0.95
C26–H26	0.95	C82–C83	1.527(3)	C134–N122	1.351(2)
C27–C28	1.522(2)	C82–H82A	0.98	C134–C139	1.419(2)
C27–H27A	0.99	C82–H82B	0.98	C134–C135	1.421(2)
C27–H27B	0.99	C82–H82C	0.98	C135–C136	1.392(2)
C28–H28A	0.99	C83–C88	1.532(3)	C135–N123	1.447(2)
C28–H28B	0.99	C83–C84	1.533(2)	C136–C137	1.367(2)
C29–N21	1.295(2)	C84–C85	1.511(2)	C136–H136	0.95
C29–C30	1.515(2)	C84–H84A	0.99	C137–C138	1.400(2)
C30–C31	1.524(2)	C84–H84B	0.99	C137–N124	1.449(2)
C30–H30A	0.99	C85–C86	1.339(3)	C138–C139	1.359(2)
C30–H30B	0.99	C85–C89	1.476(2)	C138–H138	0.95
C31–C32	1.512(2)	C86–C87	1.492(3)	C139–H139	0.95
C31–H31A	0.99	C86–H86	0.95	N122–N145	1.3783(19)

Fortsetzung Tab. A10.

C31–H31B	0.99	C87–C88	1.521(3)	N122–H122	0.835(19)
C32–C33	1.306(3)	C87–H87A	0.99	N123–O122	1.2280(18)
C32–H32	0.95	C87–H87B	0.99	N123–O121	1.2448(18)
C33–H33A	0.95	C88–H88A	0.99	N124–O123	1.2262(19)
C33–H33B	0.95	C88–H88B	0.99	N124–O124	1.2328(19)
C34–N22	1.346(2)	C89–N81	1.297(2)	C141–C143	1.525(2)
C34–C39	1.418(2)	C89–C90	1.501(3)	C141–H14A	0.98
C34–C35	1.425(2)	C90–C91	1.561(3)	C141–H14B	0.98
C35–C36	1.392(2)	C90–H90A	0.99	C141–H14C	0.98
C35–N23	1.446(2)	C90–H90B	0.99	C142–C143	1.535(3)
C36–C37	1.369(2)	C91–C92	1.499(3)	C142–H14D	0.98
C36–H36	0.95	C91–H91A	0.99	C142–H14E	0.98
C37–C38	1.401(2)	C91–H91B	0.99	C142–H14F	0.98
C37–N24	1.452(2)	C92–C93	1.291(4)	C143–C148	1.532(2)
C38–C39	1.361(2)	C92–H92	0.95	C143–C144	1.541(2)
C38–H38	0.95	C93–H93A	0.95	C144–C145	1.515(2)
C39–H39	0.95	C93–H93B	0.95	C144–H14G	0.99
N21–N22	1.3803(18)	C91B–C92B	1.515(9)	C144–H14H	0.99
N22–H22	0.862(19)	C91B–H91C	0.99	C145–C146	1.340(2)
N23–O22	1.2263(17)	C91B–H91D	0.99	C145–C149	1.474(2)
N23–O21	1.2467(17)	C92B–C93B	1.293(9)	C146–C147	1.494(2)
N24–O23	1.2289(19)	C92B–H92B	0.95	C146–H146	0.95
N24–O24	1.2339(19)	C93B–H93C	0.95	C147–C148	1.525(3)
C41–C43	1.524(3)	C93B–H93D	0.95	C147–H14I	0.99
C41–H41A	0.98	C94–N82	1.354(2)	C147–H14J	0.99
C41–H41B	0.98	C94–C99	1.417(3)	C148–H14K	0.99
C41–H41C	0.98	C94–C95	1.422(2)	C148–H14L	0.99
C42–C43	1.530(2)	C95–C96	1.393(3)	C149–N141	1.301(2)
C42–H42A	0.98	C95–N83	1.448(2)	C149–C150	1.512(2)
C42–H42B	0.98	C96–C97	1.367(3)	C150–C151	1.533(2)
C42–H42C	0.98	C96–H96	0.95	C150–H15A	0.99
C43–C48	1.531(3)	C97–C98	1.398(2)	C150–H15B	0.99
C43–C44	1.539(2)	C97–N84	1.455(2)	C151–C152	1.496(2)
C44–C45	1.513(2)	C98–C99	1.361(2)	C151–H15C	0.99
C44–H44A	0.99	C98–H98	0.95	C151–H15D	0.99
C44–H44B	0.99	C99–H99	0.95	C152–C153	1.314(3)
C45–C46	1.338(2)	N81–N82	1.379(2)	C152–H152	0.95
C45–C49	1.476(2)	N82–H82	0.85(2)	C153–H15E	0.95
C46–C47	1.499(2)	N83–O82	1.2294(19)	C153–H15F	0.95
C46–H46	0.95	N83–O81	1.243(2)	C154–N142	1.348(2)
C47–C48	1.517(3)	N84–O83	1.2249(19)	C154–C159	1.418(2)
C47–H47A	0.99	N84–O84	1.230(2)	C154–C155	1.426(2)
C47–H47B	0.99	C101–C103	1.528(2)	C155–C156	1.388(2)
C48–H48A	0.99	C101–H10A	0.98	C155–N143	1.447(2)
C48–H48B	0.99	C101–H10B	0.98	C156–C157	1.365(2)
C49–N41	1.297(2)	C101–H10C	0.98	C156–H156	0.95
C49–C50	1.521(2)	C102–C103	1.530(2)	C157–C158	1.403(2)
C50–C51	1.532(2)	C102–H10D	0.98	C157–N144	1.458(2)

Fortsetzung Tab. A10.

C50-H50A	0.99	C102-H10E	0.98	C158-C159	1.367(2)
C50-H50B	0.99	C102-H10F	0.98	C158-H158	0.95
C51-C52	1.497(3)	C103-C108	1.532(2)	C159-H159	0.95
C51-H51A	0.99	C103-C104	1.537(2)	N141-N142	1.3846(19)
C51-H51B	0.99	C104-C105	1.517(2)	N142-H142	0.866(19)
C52-C53	1.296(3)	C104-H10G	0.99	N143-O142	1.2311(18)
C52-H52	0.95	C104-H10H	0.99	N143-O141	1.2415(19)
C53-H53A	0.95	C105-C106	1.340(2)	N144-O144	1.229(2)
C53-H53B	0.95	C105-C109	1.477(2)	N144-O143	1.229(2)
C3-C1-H1A	109.5	C52-C53-H53B	120.0	C105-C106-H106	118.0
C3-C1-H1B	109.5	H53A-C53-H53B	120.0	C107-C106-H106	118.0
H1A-C1-H1B	109.5	N42-C54-C59	120.21(14)	C106-C107-C108	113.07(14)
C3-C1-H1C	109.5	N42-C54-C55	123.03(15)	C106-C107-H10I	109.0
H1A-C1-H1C	109.5	C59-C54-C55	116.76(14)	C108-C107-H10I	109.0
H1B-C1-H1C	109.5	C56-C55-C54	121.63(15)	C106-C107-H10J	109.0
C3-C2-H2A	109.5	C56-C55-N20	116.56(14)	C108-C107-H10J	109.0
C3-C2-H2B	109.5	C54-C55-N20	121.81(14)	H10I-C107-H10J	107.8
H2A-C2-H2B	109.5	C57-C56-C55	118.91(15)	C107-C108-C103	112.18(14)
C3-C2-H2C	109.5	C57-C56-H56	120.5	C107-C108-H10K	109.2
H2A-C2-H2C	109.5	C55-C56-H56	120.5	C103-C108-H10K	109.2
H2B-C2-H2C	109.5	C56-C57-C58	121.41(15)	C107-C108-H10L	109.2
C1-C3-C8	110.56(16)	C56-C57-N43	119.64(15)	C103-C108-H10L	109.2
C1-C3-C2	108.38(16)	C58-C57-N43	118.94(15)	H10K-C108-H10L	107.9
C8-C3-C2	109.56(16)	C59-C58-C57	119.82(15)	N101-C109-C105	115.00(15)
C1-C3-C4	110.03(14)	C59-C58-H58	120.1	N101-C109-C110	123.39(15)
C8-C3-C4	108.15(15)	C57-C58-H58	120.1	C105-C109-C110	121.60(14)
C2-C3-C4	110.16(15)	C58-C59-C54	121.45(15)	C109-C110-C111	115.63(14)
C5-C4-C3	114.16(14)	C58-C59-H59	119.3	C109-C110-H11A	108.4
C5-C4-H4A	108.7	C54-C59-H59	119.3	C111-C110-H11A	108.4
C3-C4-H4A	108.7	C49-N41-N42	116.29(14)	C109-C110-H11B	108.4
C5-C4-H4B	108.7	C54-N42-N41	119.75(14)	C111-C110-H11B	108.4
C3-C4-H4B	108.7	C54-N42-H42	117.9(12)	H11A-C110-H11B	107.4
H4A-C4-H4B	107.6	N41-N42-H42	122.3(12)	C112-C111-C110	109.44(15)
C6-C5-C9	120.91(16)	O43-N43-O44	123.15(14)	C112-C111-H11C	109.8
C6-C5-C4	120.88(15)	O43-N43-C57	119.09(14)	C110-C111-H11C	109.8
C9-C5-C4	118.12(14)	O44-N43-C57	117.76(14)	C112-C111-H11D	109.8
C5-C6-C7	124.43(17)	C63-C61-H61A	109.5	C110-C111-H11D	109.8
C5-C6-H6	117.8	C63-C61-H61B	109.5	H11C-C111-H11D	108.2
C7-C6-H6	117.8	H61A-C61-H61B	109.5	C113-C112-C111	125.11(19)
C6-C7-C8	112.31(16)	C63-C61-H61C	109.5	C113-C112-H112	117.4
C6-C7-H7A	109.1	H61A-C61-H61C	109.5	C111-C112-H112	117.4
C8-C7-H7A	109.1	H61B-C61-H61C	109.5	C112-C113-H11E	120.0
C6-C7-H7B	109.1	C63-C62-H62A	109.5	C112-C113-H11F	120.0
C8-C7-H7B	109.1	C63-C62-H62B	109.5	H11E-C113-H11F	120.0
H7A-C7-H7B	107.9	H62A-C62-H62B	109.5	N102-C114-C119	120.14(15)
C7-C8-C3	112.15(16)	C63-C62-H62C	109.5	N102-C114-C115	122.93(15)
C7-C8-H8A	109.2	H62A-C62-H62C	109.5	C119-C114-C115	116.93(15)

Fortsetzung Tab. A10.

C3-C8-H8A	109.2	H62B-C62-H62C	109.5	C116-C115-C114	121.47(15)
C7-C8-H8B	109.2	C62-C63-C68	110.23(15)	C116-C115-N103	115.88(15)
C3-C8-H8B	109.2	C62-C63-C61	108.88(15)	C114-C115-N103	122.61(14)
H8A-C8-H8B	107.9	C68-C63-C61	109.69(14)	C117-C116-C115	118.80(16)
N1-C9-C5	116.08(15)	C62-C63-C64	110.46(14)	C117-C116-H116	120.6
N1-C9-C10	122.95(15)	C68-C63-C64	108.61(14)	C115-C116-H116	120.6
C5-C9-C10	120.97(14)	C61-C63-C64	108.95(14)	C116-C117-C118	122.07(16)
C9-C10-C11	111.02(14)	C65-C64-C63	113.80(14)	C116-C117-N104	118.43(16)
C9-C10-H10M	109.4	C65-C64-H64A	108.8	C118-C117-N104	119.50(16)
C11-C10-H10M	109.4	C63-C64-H64A	108.8	C119-C118-C117	119.30(16)
C9-C10-H10N	109.4	C65-C64-H64B	108.8	C119-C118-H118	120.4
C11-C10-H10N	109.4	C63-C64-H64B	108.8	C117-C118-H118	120.4
H10M-C10-H10N	108.0	H64A-C64-H64B	107.7	C118-C119-C114	121.42(16)
C12-C11-C10	114.84(15)	C66-C65-C69	121.10(15)	C118-C119-H119	119.3
C12-C11-H11G	108.6	C66-C65-C64	121.01(15)	C114-C119-H119	119.3
C10-C11-H11G	108.6	C69-C65-C64	117.87(14)	C109-N101-N102	116.52(14)
C12-C11-H11H	108.6	C65-C66-C67	124.33(16)	C114-N102-N101	119.16(14)
C10-C11-H11H	108.6	C65-C66-H66	117.8	C114-N102-H102	117.8(12)
H11G-C11-H11H	107.5	C67-C66-H66	117.8	N101-N102-H102	122.9(12)
C13-C12-C11	126.93(18)	C66-C67-C68	112.59(15)	O102-N103-O101	122.39(14)
C13-C12-H12	116.5	C66-C67-H67A	109.1	O102-N103-C115	119.16(14)
C11-C12-H12	116.5	C68-C67-H67A	109.1	O101-N103-C115	118.45(13)
C12-C13-H13G	120.0	C66-C67-H67B	109.1	O103-N104-O104	123.63(15)
C12-C13-H13H	120.0	C68-C67-H67B	109.1	O103-N104-C117	118.62(16)
H13G-C13-H13H	120.0	H67A-C67-H67B	107.8	O104-N104-C117	117.75(16)
N2-C14-C19	120.64(15)	C67-C68-C63	111.95(14)	C123-C121-H12A	109.5
N2-C14-C15	122.64(15)	C67-C68-H68A	109.2	C123-C121-H12B	109.5
C19-C14-C15	116.71(14)	C63-C68-H68A	109.2	H12A-C121-H12B	109.5
C16-C15-C14	121.32(15)	C67-C68-H68B	109.2	C123-C121-H12C	109.5
C16-C15-N3	116.00(14)	C63-C68-H68B	109.2	H12A-C121-H12C	109.5
C14-C15-N3	122.68(14)	H68A-C68-H68B	107.9	H12B-C121-H12C	109.5
C17-C16-C15	119.34(15)	N61-C69-C65	115.25(14)	C123-C122-H12D	109.5
C17-C16-H16	120.3	N61-C69-C70	123.04(15)	C123-C122-H12E	109.5
C15-C16-H16	120.3	C65-C69-C70	121.71(14)	H12D-C122-H12E	109.5
C16-C17-C18	121.42(15)	C69-C70-C71	112.60(14)	C123-C122-H12F	109.5
C16-C17-N4	118.37(14)	C69-C70-H70A	109.1	H12D-C122-H12F	109.5
C18-C17-N4	120.21(15)	C71-C70-H70A	109.1	H12E-C122-H12F	109.5
C19-C18-C17	119.39(15)	C69-C70-H70B	109.1	C121-C123-C122	109.15(15)
C19-C18-H18	120.3	C71-C70-H70B	109.1	C121-C123-C128	109.63(16)
C17-C18-H18	120.3	H70A-C70-H70B	107.8	C122-C123-C128	110.48(15)
C18-C19-C14	121.75(15)	C72-C71-C70	110.79(15)	C121-C123-C124	108.87(14)
C18-C19-H19	119.1	C72-C71-H71A	109.5	C122-C123-C124	109.73(15)
C14-C19-H19	119.1	C70-C71-H71A	109.5	C128-C123-C124	108.96(15)
C9-N1-N2	115.60(14)	C72-C71-H71B	109.5	C125-C124-C123	114.19(14)
C14-N2-N1	120.53(14)	C70-C71-H71B	109.5	C125-C124-H12G	108.7
C14-N2-H2	117.7(13)	H71A-C71-H71B	108.1	C123-C124-H12G	108.7
N1-N2-H2	121.7(13)	C73-C72-C71	124.5(2)	C125-C124-H12H	108.7
O2-N3-O1	122.11(14)	C73-C72-H72	117.7	C123-C124-H12H	108.7

Fortsetzung Tab. A10.

O2-N3-C15	118.65(14)	C71-C72-H72	117.7	H12G-C124-H12H	107.6
O1-N3-C15	119.24(13)	C72-C73-H73A	120.0	C126-C125-C129	121.35(17)
O4-N4-O3	123.91(14)	C72-C73-H73B	120.0	C126-C125-C124	121.12(17)
O4-N4-C17	118.06(14)	H73A-C73-H73B	120.0	C129-C125-C124	117.52(14)
O3-N4-C17	118.03(14)	N62-C74-C79	119.93(14)	C125-C126-C127	124.09(18)
O42-N20-O41	121.92(13)	N62-C74-C75	123.13(15)	C125-C126-H126	118.0
O42-N20-C55	118.89(13)	C79-C74-C75	116.91(15)	C127-C126-H126	118.0
O41-N20-C55	119.19(13)	C76-C75-C74	121.71(15)	C126-C127-C128	113.29(16)
C23-C21-H21A	109.5	C76-C75-N63	116.14(14)	C126-C127-H12I	108.9
C23-C21-H21B	109.5	C74-C75-N63	122.14(15)	C128-C127-H12I	108.9
H21A-C21-H21B	109.5	C77-C76-C75	118.69(15)	C126-C127-H12J	108.9
C23-C21-H21C	109.5	C77-C76-H76	120.7	C128-C127-H12J	108.9
H21A-C21-H21C	109.5	C75-C76-H76	120.7	H12I-C127-H12J	107.7
H21B-C21-H21C	109.5	C76-C77-C78	121.45(15)	C127-C128-C123	113.06(16)
C23-C22-H22A	109.5	C76-C77-N64	119.05(15)	C127-C128-H12K	109.0
C23-C22-H22B	109.5	C78-C77-N64	119.48(15)	C123-C128-H12K	109.0
H22A-C22-H22B	109.5	C79-C78-C77	120.00(15)	C127-C128-H12L	109.0
C23-C22-H22C	109.5	C79-C78-H78	120.0	C123-C128-H12L	109.0
H22A-C22-H22C	109.5	C77-C78-H78	120.0	H12K-C128-H12L	107.8
H22B-C22-H22C	109.5	C78-C79-C74	121.23(15)	N145-C129-C125	115.18(15)
C22-C23-C21	109.85(14)	C78-C79-H79	119.4	N145-C129-C130	123.31(16)
C22-C23-C28	109.75(14)	C74-C79-H79	119.4	C125-C129-C130	121.51(15)
C21-C23-C28	109.02(14)	C69-N61-N62	116.03(13)	C129-C130-C131	113.29(14)
C22-C23-C24	110.35(14)	C74-N62-N61	119.58(14)	C129-C130-H13A	108.9
C21-C23-C24	108.11(13)	C74-N62-H62	116.6(12)	C131-C130-H13A	108.9
C28-C23-C24	109.73(14)	N61-N62-H62	123.8(12)	C129-C130-H13B	108.9
C25-C24-C23	114.95(13)	O62-N63-O61	121.78(14)	C131-C130-H13B	108.9
C25-C24-H24A	108.5	O62-N63-C75	119.29(14)	H13A-C130-H13B	107.7
C23-C24-H24A	108.5	O61-N63-C75	118.93(14)	C132-C131-C130	111.69(15)
C25-C24-H24B	108.5	O63-N64-O64	124.08(15)	C132-C131-H13C	109.3
C23-C24-H24B	108.5	O63-N64-C77	118.10(15)	C130-C131-H13C	109.3
H24A-C24-H24B	107.5	O64-N64-C77	117.82(14)	C132-C131-H13D	109.3
C26-C25-C29	120.86(15)	C83-C81-H81A	109.5	C130-C131-H13D	109.3
C26-C25-C24	121.79(15)	C83-C81-H81B	109.5	H13C-C131-H13D	107.9
C29-C25-C24	117.35(14)	H81A-C81-H81B	109.5	C133-C132-C131	125.1(2)
C25-C26-C27	124.18(15)	C83-C81-H81C	109.5	C133-C132-H132	117.4
C25-C26-H26	117.9	H81A-C81-H81C	109.5	C131-C132-H132	117.4
C27-C26-H26	117.9	H81B-C81-H81C	109.5	C132-C133-H13E	120.0
C26-C27-C28	112.44(14)	C83-C82-H82A	109.5	C132-C133-H13F	120.0
C26-C27-H27A	109.1	C83-C82-H82B	109.5	H13E-C133-H13F	120.0
C28-C27-H27A	109.1	H82A-C82-H82B	109.5	N122-C134-C139	119.99(15)
C26-C27-H27B	109.1	C83-C82-H82C	109.5	N122-C134-C135	123.08(15)
C28-C27-H27B	109.1	H82A-C82-H82C	109.5	C139-C134-C135	116.92(15)
H27A-C27-H27B	107.8	H82B-C82-H82C	109.5	C136-C135-C134	121.61(15)
C27-C28-C23	113.25(14)	C82-C83-C81	108.23(15)	C136-C135-N123	116.38(14)
C27-C28-H28A	108.9	C82-C83-C88	111.37(15)	C134-C135-N123	122.00(14)
C23-C28-H28A	108.9	C81-C83-C88	109.60(16)	C137-C136-C135	118.64(15)
C27-C28-H28B	108.9	C82-C83-C84	109.79(15)	C137-C136-H136	120.7

Fortsetzung Tab. A10.

C23–C28–H28B	108.9	C81–C83–C84	109.67(14)	C135–C136–H136	120.7
H28A–C28–H28B	107.7	C88–C83–C84	108.17(15)	C136–C137–C138	121.69(15)
N21–C29–C25	116.41(15)	C85–C84–C83	114.43(14)	C136–C137–N124	119.50(15)
N21–C29–C30	122.90(15)	C85–C84–H84A	108.7	C138–C137–N124	118.81(15)
C25–C29–C30	120.66(14)	C83–C84–H84A	108.7	C139–C138–C137	119.79(16)
C29–C30–C31	112.90(15)	C85–C84–H84B	108.7	C139–C138–H138	120.1
C29–C30–H30A	109.0	C83–C84–H84B	108.7	C137–C138–H138	120.1
C31–C30–H30A	109.0	H84A–C84–H84B	107.6	C138–C139–C134	121.33(15)
C29–C30–H30B	109.0	C86–C85–C89	121.08(17)	C138–C139–H139	119.3
C31–C30–H30B	109.0	C86–C85–C84	120.91(16)	C134–C139–H139	119.3
H30A–C30–H30B	107.8	C89–C85–C84	118.00(15)	C134–N122–N145	119.63(14)
C32–C31–C30	111.08(15)	C85–C86–C87	124.48(18)	C134–N122–H122	116.4(13)
C32–C31–H31A	109.4	C85–C86–H86	117.8	N145–N122–H122	123.8(13)
C30–C31–H31A	109.4	C87–C86–H86	117.8	O122–N123–O121	122.18(14)
C32–C31–H31B	109.4	C86–C87–C88	112.23(16)	O122–N123–C135	118.84(14)
C30–C31–H31B	109.4	C86–C87–H87A	109.2	O121–N123–C135	118.98(14)
H31A–C31–H31B	108.0	C88–C87–H87A	109.2	O123–N124–O124	123.15(15)
C33–C32–C31	125.20(18)	C86–C87–H87B	109.2	O123–N124–C137	119.22(15)
C33–C32–H32	117.4	C88–C87–H87B	109.2	O124–N124–C137	117.63(15)
C31–C32–H32	117.4	H87A–C87–H87B	107.9	C143–C141–H14A	109.5
C32–C33–H33A	120.0	C87–C88–C83	112.12(17)	C143–C141–H14B	109.5
C32–C33–H33B	120.0	C87–C88–H88A	109.2	H14A–C141–H14B	109.5
H33A–C33–H33B	120.0	C83–C88–H88A	109.2	C143–C141–H14C	109.5
N22–C34–C39	120.38(15)	C87–C88–H88B	109.2	H14A–C141–H14C	109.5
N22–C34–C35	123.05(15)	C83–C88–H88B	109.2	H14B–C141–H14C	109.5
C39–C34–C35	116.58(14)	H88A–C88–H88B	107.9	C143–C142–H14D	109.5
C36–C35–C34	121.60(15)	N81–C89–C85	114.63(16)	C143–C142–H14E	109.5
C36–C35–N23	116.44(14)	N81–C89–C90	124.20(17)	H14D–C142–H14E	109.5
C34–C35–N23	121.90(14)	C85–C89–C90	121.16(16)	C143–C142–H14F	109.5
C37–C36–C35	118.80(15)	C89–C90–C91	107.02(18)	H14D–C142–H14F	109.5
C37–C36–H36	120.6	C89–C90–H90A	110.3	H14E–C142–H14F	109.5
C35–C36–H36	120.6	C91–C90–H90A	110.3	C141–C143–C148	109.48(15)
C36–C37–C38	121.56(15)	C89–C90–H90B	110.3	C141–C143–C142	108.94(14)
C36–C37–N24	119.35(15)	C91–C90–H90B	110.3	C148–C143–C142	111.04(15)
C38–C37–N24	119.09(15)	H90A–C90–H90B	108.6	C141–C143–C144	109.41(14)
C39–C38–C37	119.67(15)	C92–C91–C90	110.1(2)	C148–C143–C144	107.77(14)
C39–C38–H38	120.2	C92–C91–H91A	109.6	C142–C143–C144	110.18(15)
C37–C38–H38	120.2	C90–C91–H91A	109.6	C145–C144–C143	113.38(13)
C38–C39–C34	121.65(15)	C92–C91–H91B	109.6	C145–C144–H14G	108.9
C38–C39–H39	119.2	C90–C91–H91B	109.6	C143–C144–H14G	108.9
C34–C39–H39	119.2	H91A–C91–H91B	108.2	C145–C144–H14H	108.9
C29–N21–N22	116.01(14)	C93–C92–C91	124.8(3)	C143–C144–H14H	108.9
C34–N22–N21	120.08(14)	C93–C92–H92	117.6	H14G–C144–H14H	107.7
C34–N22–H22	117.5(12)	C91–C92–H92	117.6	C146–C145–C149	120.85(15)
N21–N22–H22	122.3(12)	C92–C93–H93A	120.0	C146–C145–C144	120.95(15)
O22–N23–O21	122.14(13)	C92–C93–H93B	120.0	C149–C145–C144	118.15(14)
O22–N23–C35	118.79(13)	H93A–C93–H93B	120.0	C145–C146–C147	124.45(16)
O21–N23–C35	119.07(13)	C92B–C91B–H91C	111.4	C145–C146–H146	117.8

Fortsetzung Tab. A10.

O23-N24-O24	123.09(14)	C92B-C91B-H91D	111.4	C147-C146-H146	117.8
O23-N24-C37	119.13(14)	H91C-C91B-H91D	109.3	C146-C147-C148	112.54(15)
O24-N24-C37	117.79(14)	C93B-C92B-C91B	122.6(11)	C146-C147-H14I	109.1
C43-C41-H41A	109.5	C93B-C92B-H92B	118.7	C148-C147-H14I	109.1
C43-C41-H41B	109.5	C91B-C92B-H92B	118.7	C146-C147-H14J	109.1
H41A-C41-H41B	109.5	C92B-C93B-H93C	120.0	C148-C147-H14J	109.1
C43-C41-H41C	109.5	C92B-C93B-H93D	120.0	H14I-C147-H14J	107.8
H41A-C41-H41C	109.5	H93C-C93B-H93D	120.0	C147-C148-C143	111.74(15)
H41B-C41-H41C	109.5	N82-C94-C99	119.64(16)	C147-C148-H14K	109.3
C43-C42-H42A	109.5	N82-C94-C95	123.58(17)	C143-C148-H14K	109.3
C43-C42-H42B	109.5	C99-C94-C95	116.79(16)	C147-C148-H14L	109.3
H42A-C42-H42B	109.5	C96-C95-C94	121.17(16)	C143-C148-H14L	109.3
C43-C42-H42C	109.5	C96-C95-N83	116.36(15)	H14K-C148-H14L	107.9
H42A-C42-H42C	109.5	C94-C95-N83	122.46(16)	N141-C149-C145	115.60(14)
H42B-C42-H42C	109.5	C97-C96-C95	119.08(16)	N141-C149-C150	123.35(15)
C41-C43-C42	109.47(16)	C97-C96-H96	120.5	C145-C149-C150	121.04(14)
C41-C43-C48	109.79(16)	C95-C96-H96	120.5	C149-C150-C151	111.86(14)
C42-C43-C48	109.85(15)	C96-C97-C98	121.61(17)	C149-C150-H15A	109.2
C41-C43-C44	108.87(15)	C96-C97-N84	119.53(15)	C151-C150-H15A	109.2
C42-C43-C44	110.23(14)	C98-C97-N84	118.85(16)	C149-C150-H15B	109.2
C48-C43-C44	108.61(15)	C99-C98-C97	119.44(17)	C151-C150-H15B	109.2
C45-C44-C43	114.12(14)	C99-C98-H98	120.3	H15A-C150-H15B	107.9
C45-C44-H44A	108.7	C97-C98-H98	120.3	C152-C151-C150	114.67(15)
C43-C44-H44A	108.7	C98-C99-C94	121.73(16)	C152-C151-H15C	108.6
C45-C44-H44B	108.7	C98-C99-H99	119.1	C150-C151-H15C	108.6
C43-C44-H44B	108.7	C94-C99-H99	119.1	C152-C151-H15D	108.6
H44A-C44-H44B	107.6	C89-N81-N82	117.61(16)	C150-C151-H15D	108.6
C46-C45-C49	121.24(17)	C94-N82-N81	118.27(16)	H15C-C151-H15D	107.6
C46-C45-C44	121.27(16)	C94-N82-H82	120.0(13)	C153-C152-C151	126.95(17)
C49-C45-C44	117.44(15)	N81-N82-H82	121.7(13)	C153-C152-H152	116.5
C45-C46-C47	123.99(18)	O82-N83-O81	122.29(15)	C151-C152-H152	116.5
C45-C46-H46	118.0	O82-N83-C95	119.12(15)	C152-C153-H15E	120.0
C47-C46-H46	118.0	O81-N83-C95	118.59(14)	C152-C153-H15F	120.0
C46-C47-C48	113.33(16)	O83-N84-O84	123.81(16)	H15E-C153-H15F	120.0
C46-C47-H47A	108.9	O83-N84-C97	118.07(16)	N142-C154-C159	121.07(15)
C48-C47-H47A	108.9	O84-N84-C97	118.12(14)	N142-C154-C155	122.19(15)
C46-C47-H47B	108.9	C103-C101-H10A	109.5	C159-C154-C155	116.73(15)
C48-C47-H47B	108.9	C103-C101-H10B	109.5	C156-C155-C154	121.27(16)
H47A-C47-H47B	107.7	H10A-C101-H10B	109.5	C156-C155-N143	116.34(15)
C47-C48-C43	113.39(15)	C103-C101-H10C	109.5	C154-C155-N143	122.38(15)
C47-C48-H48A	108.9	H10A-C101-H10C	109.5	C157-C156-C155	119.53(16)
C43-C48-H48A	108.9	H10B-C101-H10C	109.5	C157-C156-H156	120.2
C47-C48-H48B	108.9	C103-C102-H10D	109.5	C155-C156-H156	120.2
C43-C48-H48B	108.9	C103-C102-H10E	109.5	C156-C157-C158	121.30(16)
H48A-C48-H48B	107.7	H10D-C102-H10E	109.5	C156-C157-N144	118.64(15)
N41-C49-C45	115.01(15)	C103-C102-H10F	109.5	C158-C157-N144	120.05(16)
N41-C49-C50	123.34(15)	H10D-C102-H10F	109.5	C159-C158-C157	119.52(16)
C45-C49-C50	121.64(15)	H10E-C102-H10F	109.5	C159-C158-H158	120.2

Fortsetzung Tab. A10.

C49–C50–C51	111.84(14)	C101–C103–C102	109.35(14)	C157–C158–H158	120.2
C49–C50–H50A	109.2	C101–C103–C108	110.25(14)	C158–C159–C154	121.57(15)
C51–C50–H50A	109.2	C102–C103–C108	110.01(14)	C158–C159–H159	119.2
C49–C50–H50B	109.2	C101–C103–C104	108.45(14)	C154–C159–H159	119.2
C51–C50–H50B	109.2	C102–C103–C104	109.80(14)	C149–N141–N142	114.86(13)
H50A–C50–H50B	107.9	C108–C103–C104	108.96(14)	C154–N142–N141	120.38(14)
C52–C51–C50	112.23(15)	C105–C104–C103	114.26(14)	C154–N142–H142	118.9(12)
C52–C51–H51A	109.2	C105–C104–H10G	108.7	N141–N142–H142	120.6(12)
C50–C51–H51A	109.2	C103–C104–H10G	108.7	O142–N143–O141	121.93(15)
C52–C51–H51B	109.2	C105–C104–H10H	108.7	O142–N143–C155	118.73(15)
C50–C51–H51B	109.2	C103–C104–H10H	108.7	O141–N143–C155	119.33(14)
H51A–C51–H51B	107.9	H10G–C104–H10H	107.6	O144–N144–O143	124.05(15)
C53–C52–C51	125.85(18)	C106–C105–C109	121.74(15)	O144–N144–C157	117.77(15)
C53–C52–H52	117.1	C106–C105–C104	121.22(15)	O143–N144–C157	118.18(16)
C51–C52–H52	117.1	C109–C105–C104	117.04(14)	C129–N145–N122	116.75(14)
C52–C53–H53A	120.0	C105–C106–C107	123.98(16)		

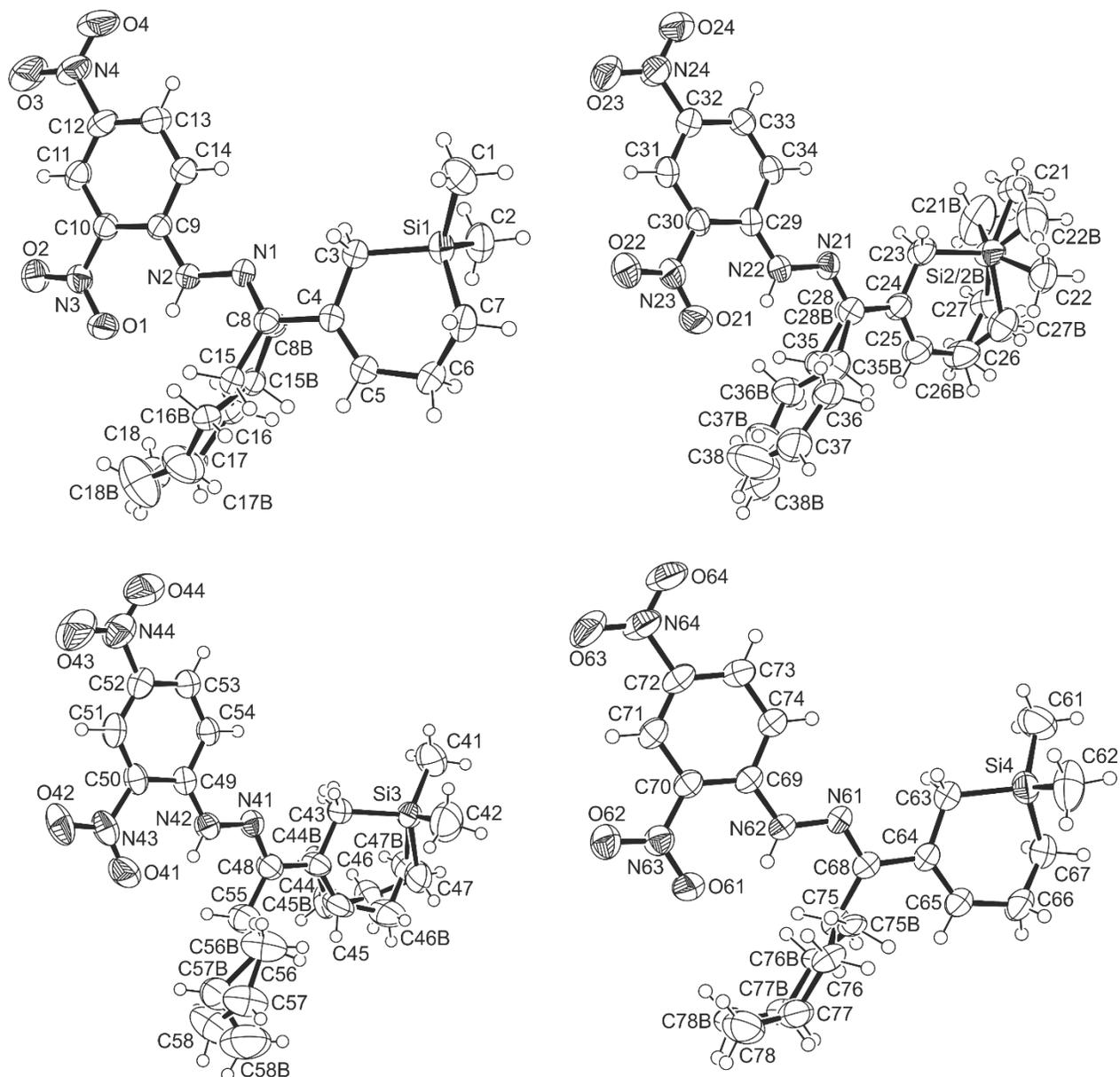


Abb. A5. Molekülstrukturen der vier kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **91b** (Molekül I, links oben; Molekül II, rechts oben; Molekül III, links unten; Molekül IV, rechts unten) mit Angabe des Nummerierungsschemas und Abbildung der thermischen Auslenkungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%). Die Abbildung gibt nicht die relative Orientierung der Moleküle I–IV im Kristall wieder.

Tabelle A11. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoff-Atome von **91b**. Die angegebenen U_{eq} -Werte sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atome	x	y	z	U_{eq}	Atome	x	y	z	U_{eq}
Si1	2780(1)	12270(1)	1391(1)	46(1)	C34	3667(2)	7633(1)	1873(1)	40(1)
O1	4144(2)	7709(1)	-4(1)	64(1)	Si3	-2763(1)	10196(1)	2912(1)	53(1)
O2	5458(1)	6542(1)	158(1)	57(1)	O41	4232(2)	7097(1)	3829(1)	72(1)

Fortsetzung Tab. A11.

O3	8825(2)	6110(1)	1441(1)	94(1)	O42	5227(2)	5842(1)	3739(1)	78(1)
O4	8977(2)	7085(1)	1945(1)	81(1)	O43	3450(2)	4090(1)	2844(1)	116(1)
N1	4013(1)	9758(1)	650(1)	39(1)	O44	1726(2)	4538(1)	2396(1)	98(1)
N2	4372(1)	8968(1)	489(1)	42(1)	N41	1061(2)	8363(1)	3146(1)	45(1)
N3	5082(2)	7262(1)	239(1)	45(1)	N42	2090(2)	7749(1)	3325(1)	46(1)
N4	8474(2)	6812(1)	1576(1)	64(1)	N43	4311(2)	6432(1)	3645(1)	57(1)
C1	4107(2)	12633(1)	1611(1)	68(1)	N44	2558(2)	4639(1)	2676(1)	72(1)
C2	1650(2)	12193(1)	2052(1)	64(1)	C41	-3777(3)	10167(2)	2303(1)	85(1)
C3	3502(2)	11280(1)	1029(1)	44(1)	C42	-3525(3)	9939(2)	3642(1)	100(1)
C4	2730(2)	11091(1)	566(1)	44(1)	C43	-1108(2)	9490(1)	2778(1)	57(1)
C5	1726(2)	11626(1)	334(1)	49(1)	C44	-137(15)	9687(6)	3175(7)	52(3)
C6	1109(2)	12492(1)	474(1)	55(1)	C45	-349(8)	10452(4)	3308(5)	84(3)
C7	1904(2)	12913(1)	779(1)	53(1)	C46	-1158(5)	11199(3)	2843(5)	82(2)
C8	3257(4)	10285(3)	326(2)	33(1)	C47	-2529(9)	11190(8)	3050(6)	82(3)
C15	2803(3)	10054(2)	-238(1)	36(1)	C44B	-124(18)	9755(8)	3023(9)	46(3)
C16	1729(3)	9663(2)	-121(2)	43(1)	C45B	-75(10)	10501(7)	3073(6)	72(3)
C17	1385(7)	9418(3)	-717(4)	51(2)	C46B	-1478(10)	11201(4)	3279(6)	90(3)
C18	1350(5)	8698(3)	-783(2)	65(1)	C47B	-2334(13)	11157(9)	2789(6)	71(3)
C8B	2897(7)	10199(5)	458(4)	33(1)	C49	2255(2)	7000(1)	3150(1)	40(1)
C15B	2006(5)	9907(3)	122(2)	39(1)	C50	3298(2)	6335(1)	3310(1)	45(1)
C16B	2423(5)	9779(3)	-547(2)	41(1)	C51	3393(2)	5568(1)	3153(1)	50(1)
C17B	1630(15)	9361(9)	-802(8)	89(5)	C52	2485(2)	5447(1)	2825(1)	50(1)
C18B	1713(15)	8796(7)	-1064(5)	122(5)	C53	1477(2)	6083(1)	2631(1)	46(1)
C9	5342(2)	8431(1)	751(1)	36(1)	C54	1371(2)	6839(1)	2790(1)	42(1)
C10	5740(2)	7601(1)	630(1)	38(1)	C48	979(2)	9074(1)	3305(1)	52(1)
C11	6773(2)	7072(1)	900(1)	44(1)	C55	1967(2)	9256(1)	3658(1)	70(1)
C12	7395(2)	7362(1)	1290(1)	47(1)	C56	1649(4)	9190(2)	4329(1)	101(1)
C13	7015(2)	8164(1)	1433(1)	47(1)	C57	2459(9)	9396(5)	4751(3)	99(2)
C14	6008(2)	8687(1)	1170(1)	41(1)	C58	3443(7)	9594(5)	4610(5)	112(3)
O21	890(2)	7312(1)	808(1)	76(1)	C57B	3092(16)	9250(8)	4497(8)	79(4)
O22	-193(2)	8546(1)	927(1)	77(1)	C58B	2770(30)	9872(14)	4914(8)	143(8)
O23	1378(2)	10364(1)	1819(1)	78(1)	Si4	2679(1)	2319(1)	4050(1)	56(1)
O24	3034(2)	9956(1)	2340(1)	73(1)	O61	516(2)	7257(1)	4635(1)	63(1)
N21	4102(1)	6103(1)	1485(1)	42(1)	O62	-862(2)	8310(1)	4297(1)	61(1)
N22	3028(2)	6699(1)	1326(1)	47(1)	O63	-3944(2)	8179(1)	2992(1)	95(1)
N23	755(2)	7976(1)	1009(1)	56(1)	O64	-3880(2)	7051(1)	2644(1)	76(1)
N24	2274(2)	9832(1)	2020(1)	58(1)	N61	1056(1)	5013(1)	4302(1)	42(1)
C21	8566(4)	4290(2)	2682(2)	77(1)	N62	571(1)	5834(1)	4331(1)	44(1)
Si2	7401(1)	4082(1)	2203(1)	60(1)	N63	-392(2)	7583(1)	4324(1)	48(1)
C22	6471(4)	3479(2)	2737(2)	73(1)	N64	-3484(2)	7456(1)	2960(1)	65(1)
C27	8110(3)	3486(2)	1560(2)	61(1)	C61	1518(3)	1784(2)	3894(2)	91(1)
C21B	9060(7)	4298(6)	1947(7)	117(5)	C62	3917(3)	2249(2)	3408(1)	93(1)
Si2B	7401(1)	4082(1)	2203(1)	60(1)	C63	1809(2)	3386(1)	4209(1)	51(1)
C22B	7131(12)	4018(6)	2931(4)	106(4)	C64	2434(2)	3780(1)	4623(1)	46(1)
C27B	7289(12)	3238(5)	1753(5)	90(3)	C65	3425(2)	3384(1)	4941(1)	56(1)
C23	6231(2)	4981(1)	1885(1)	55(1)	C66	4149(2)	2505(1)	4956(1)	66(1)
C24	5487(2)	4790(1)	1408(1)	49(1)	C67	3473(2)	1934(1)	4752(1)	59(1)
C25	5851(2)	4100(1)	1117(1)	63(1)	C69	-380(2)	6238(1)	3989(1)	39(1)

Fortsetzung Tab. A11.

C26	7026(3)	3398(2)	1174(1)	79(1)	C70	-897(2)	7083(1)	3988(1)	41(1)
C28	4468(6)	5415(7)	1191(3)	39(1)	C71	-1913(2)	7482(1)	3650(1)	46(1)
C35	3687(4)	5313(2)	692(2)	47(1)	C72	-2406(2)	7045(1)	3310(1)	50(1)
C36	2452(4)	5105(3)	923(2)	60(1)	C73	-1899(2)	6217(1)	3280(1)	50(1)
C37	1598(6)	5085(3)	462(3)	88(2)	C74	-907(2)	5822(1)	3614(1)	44(1)
C38	1487(15)	5338(9)	-35(5)	185(6)	C68	1890(2)	4658(1)	4675(1)	50(1)
C28B	4127(8)	5424(9)	1322(4)	39(1)	C75	2175(2)	5102(1)	5183(1)	44(1)
C35B	3086(6)	5205(3)	1031(2)	54(1)	C76	3153(2)	5546(2)	4968(1)	53(1)
C36B	3043(5)	5438(3)	369(2)	60(2)	C77	3391(5)	6002(3)	5471(2)	60(1)
C37B	1852(8)	5353(7)	135(4)	86(2)	C78	3086(5)	6771(3)	5488(2)	82(1)
C38B	1713(7)	5044(4)	-277(4)	85(2)	C68B	1890(2)	4658(1)	4675(1)	50(1)
C29	2811(2)	7447(1)	1511(1)	39(1)	C75B	2900(9)	5138(6)	4803(5)	42(3)
C30	1732(2)	8091(1)	1355(1)	42(1)	C76B	2490(10)	5455(6)	5435(4)	42(3)
C31	1570(2)	8864(1)	1524(1)	43(1)	C77B	3060(20)	6060(12)	5631(11)	64(7)
C32	2444(2)	9012(1)	1859(1)	44(1)	C78B	2560(20)	6776(10)	5719(8)	66(5)
C33	3492(2)	8394(1)	2046(1)	42(1)					

Tabelle A12. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **91b**.

Si1-C2	1.850(2)	C22B-H22D	0.9600	C47B-H47C	0.9700
Si1-C7	1.862(2)	C22B-H22E	0.9600	C47B-H47D	0.9700
Si1-C1	1.864(2)	C22B-H22F	0.9600	C49-C54	1.413(3)
Si1-C3	1.8691(18)	C27B-C26	1.340(10)	C49-C50	1.421(2)
O1-N3	1.239(2)	C27B-H27C	0.9700	C50-C51	1.378(3)
O2-N3	1.2209(19)	C27B-H27D	0.9700	C51-C52	1.361(3)
O3-N4	1.218(3)	C23-C24	1.508(3)	C51-H51	0.9300
O4-N4	1.225(3)	C23-H23C	0.9700	C52-C53	1.393(3)
N1-C8	1.279(5)	C23-H23D	0.9700	C53-C54	1.358(3)
N1-C8B	1.330(9)	C24-C25	1.337(3)	C53-H53	0.9300
N1-N2	1.3775(19)	C24-C28	1.409(10)	C54-H54	0.9300
N2-C9	1.345(2)	C24-C28B	1.589(12)	C48-C55	1.514(3)
N2-H2	0.8600	C25-C26	1.499(3)	C55-C56	1.503(4)
N3-C10	1.438(2)	C25-H25	0.9300	C55-H55A	0.9700
N4-C12	1.456(2)	C26-H26A	0.9700	C55-H55B	0.9700
C1-H1A	0.9600	C26-H26B	0.9700	C56-C57	1.482(6)
C1-H1B	0.9600	C26-H26C	0.9700	C56-C57B	1.692(16)
C1-H1C	0.9600	C26-H26D	0.9700	C56-H56A	0.9700
C2-H2A	0.9600	C28-C35	1.515(8)	C56-H56B	0.9700
C2-H2B	0.9600	C35-C36	1.534(6)	C56-H56C	0.9700
C2-H2C	0.9600	C35-H35A	0.9700	C56-H56D	0.9700
C3-C4	1.505(3)	C35-H35B	0.9700	C57-C58	1.233(12)
C3-H3A	0.9700	C36-C37	1.461(7)	C57-H57	0.9300
C3-H3B	0.9700	C36-H36A	0.9700	C58-H58A	0.9300
C4-C5	1.336(2)	C36-H36B	0.9700	C58-H58B	0.9300
C4-C8	1.464(5)	C37-C38	1.171(10)	C57B-C58B	1.41(3)
C4-C8B	1.546(9)	C37-H37	0.9300	C57B-H57B	0.9300
C5-C6	1.499(3)	C38-H38A	0.9300	C58B-H58C	0.9300
C5-H5	0.9300	C38-H38B	0.9300	C58B-H58D	0.9300

Fortsetzung Tab. A12.

C6–C7	1.524(3)	C28B–C35B	1.516(10)	Si4–C62	1.849(3)
C6–H6A	0.9700	C35B–C36B	1.505(7)	Si4–C67	1.855(2)
C6–H6B	0.9700	C35B–H35C	0.9700	Si4–C61	1.856(3)
C7–H7A	0.9700	C35B–H35D	0.9700	Si4–C63	1.861(2)
C7–H7B	0.9700	C36B–C37B	1.499(8)	O61–N63	1.240(2)
C8–C15	1.513(5)	C36B–H36C	0.9700	O62–N63	1.220(2)
C15–C16	1.522(4)	C36B–H36D	0.9700	O63–N64	1.217(3)
C15–H15A	0.9700	C37B–C38B	1.137(9)	O64–N64	1.220(3)
C15–H15B	0.9700	C37B–H37B	0.9300	N61–C68	1.286(2)
C16–C17	1.531(7)	C38B–H38C	0.9300	N61–N62	1.376(2)
C16–H16A	0.9700	C38B–H38D	0.9300	N62–C69	1.348(2)
C16–H16B	0.9700	C29–C34	1.413(2)	N62–H62	0.8600
C17–C18	1.289(7)	C29–C30	1.421(2)	N63–C70	1.442(2)
C17–H17	0.9300	C30–C31	1.381(3)	N64–C72	1.455(2)
C18–H18A	0.9300	C31–C32	1.359(3)	C61–H61A	0.9600
C18–H18B	0.9300	C31–H31	0.9300	C61–H61B	0.9600
C8B–C15B	1.504(9)	C32–C33	1.399(3)	C61–H61C	0.9600
C15B–C16B	1.521(7)	C33–C34	1.359(3)	C62–H62A	0.9600
C15B–H15C	0.9700	C33–H33	0.9300	C62–H62B	0.9600
C15B–H15D	0.9700	C34–H34	0.9300	C62–H62C	0.9600
C16B–C17B	1.461(11)	Si3–C42	1.844(3)	C63–C64	1.509(3)
C16B–H16C	0.9700	Si3–C41	1.846(3)	C63–H63A	0.9700
C16B–H16D	0.9700	Si3–C43	1.866(2)	C63–H63B	0.9700
C17B–C18B	1.154(11)	Si3–C47B	1.873(17)	C64–C65	1.340(3)
C17B–H17B	0.9300	Si3–C47	1.877(14)	C64–C68	1.478(3)
C18B–H18C	0.9300	O41–N43	1.231(2)	C65–C66	1.503(3)
C18B–H18D	0.9300	O42–N43	1.229(2)	C65–H65	0.9300
C9–C14	1.408(2)	O43–N44	1.217(3)	C66–C67	1.521(3)
C9–C10	1.419(2)	O44–N44	1.212(3)	C66–H66A	0.9700
C10–C11	1.391(2)	N41–C48	1.288(2)	C66–H66B	0.9700
C11–C12	1.360(3)	N41–N42	1.376(2)	C67–H67A	0.9700
C11–H11	0.9300	N42–C49	1.343(2)	C67–H67B	0.9700
C12–C13	1.386(3)	N42–H42	0.8600	C69–C74	1.405(3)
C13–C14	1.360(2)	N43–C50	1.450(3)	C69–C70	1.415(3)
C13–H13	0.9300	N44–C52	1.448(3)	C70–C71	1.389(2)
C14–H14	0.9300	C41–H41A	0.9600	C71–C72	1.360(3)
O21–N23	1.230(2)	C41–H41B	0.9600	C71–H71	0.9300
O22–N23	1.224(2)	C41–H41C	0.9600	C72–C73	1.390(3)
O23–N24	1.232(2)	C42–H42A	0.9600	C73–C74	1.364(3)
O24–N24	1.221(2)	C42–H42B	0.9600	C73–H73	0.9300
N21–C28B	1.253(13)	C42–H42C	0.9600	C74–H74	0.9300
N21–C28	1.336(10)	C43–C44B	1.455(19)	C68–C75	1.514(3)
N21–N22	1.378(2)	C43–C44	1.571(14)	C75–C76	1.526(4)
N22–C29	1.340(2)	C43–H43A	0.9700	C75–H75A	0.9700
N22–H22	0.8600	C43–H43B	0.9700	C75–H75B	0.9700
N23–C30	1.444(2)	C43–H43C	0.9700	C76–C77	1.498(5)
N24–C32	1.451(3)	C43–H43D	0.9700	C76–H76A	0.9700
C21–Si2	1.868(3)	C44–C45	1.333(9)	C76–H76B	0.9700

Fortsetzung Tab. A12.

C21-H21A	0.9600	C44-C48	1.405(14)	C77-C78	1.288(5)
C21-H21B	0.9600	C45-C46	1.700(10)	C77-H77	0.9300
C21-H21C	0.9600	C45-H45	0.9300	C78-H78A	0.9300
Si2-C27	1.788(3)	C46-C47	1.529(10)	C78-H78B	0.9300
Si2-C23	1.859(2)	C46-H46A	0.9700	C75B-C76B	1.516(12)
Si2-C22	1.952(4)	C46-H46B	0.9700	C75B-H75C	0.9700
C22-H22A	0.9600	C47-H47A	0.9700	C75B-H75D	0.9700
C22-H22B	0.9600	C47-H47B	0.9700	C76B-C77B	1.484(13)
C22-H22C	0.9600	C44B-C45B	1.333(12)	C76B-H76C	0.9700
C27-C26	1.579(4)	C44B-C48	1.572(16)	C76B-H76D	0.9700
C27-H27A	0.9700	C45B-C46B	1.692(11)	C77B-C78B	1.226(14)
C27-H27B	0.9700	C45B-H45B	0.9300	C77B-H77B	0.9300
C21B-H21D	0.9600	C46B-C47B	1.525(12)	C78B-H78C	0.9300
C21B-H21E	0.9600	C46B-H46C	0.9700	C78B-H78D	0.9300
C21B-H21F	0.9600	C46B-H46D	0.9700		
C2-Si1-C7	110.56(11)	Si2-C23-H23C	108.9	Si3-C47B-H47D	110.1
C2-Si1-C1	111.25(12)	C24-C23-H23D	108.9	H47C-C47B-H47D	108.4
C7-Si1-C1	111.99(11)	Si2-C23-H23D	108.9	N42-C49-C54	120.43(16)
C2-Si1-C3	111.11(10)	H23C-C23-H23D	107.7	N42-C49-C50	123.09(17)
C7-Si1-C3	103.10(9)	C25-C24-C28	117.5(4)	C54-C49-C50	116.48(17)
C1-Si1-C3	108.54(10)	C25-C24-C23	123.72(19)	C51-C50-C49	121.42(18)
C8-N1-N2	118.9(2)	C28-C24-C23	118.0(4)	C51-C50-N43	117.01(17)
C8B-N1-N2	114.2(4)	C25-C24-C28B	120.4(4)	C49-C50-N43	121.57(18)
C9-N2-N1	119.53(14)	C23-C24-C28B	115.5(4)	C52-C51-C50	119.25(17)
C9-N2-H2	120.2	C24-C25-C26	128.9(2)	C52-C51-H51	120.4
N1-N2-H2	120.2	C24-C25-H25	115.5	C50-C51-H51	120.4
O2-N3-O1	121.77(16)	C26-C25-H25	115.5	C51-C52-C53	121.64(19)
O2-N3-C10	119.15(15)	C27B-C26-C25	111.5(5)	C51-C52-N44	119.39(19)
O1-N3-C10	119.08(15)	C25-C26-C27	118.6(2)	C53-C52-N44	119.0(2)
O3-N4-O4	123.47(19)	C25-C26-H26A	107.7	C54-C53-C52	119.32(19)
O3-N4-C12	119.0(2)	C27-C26-H26A	107.7	C54-C53-H53	120.3
O4-N4-C12	117.56(19)	C25-C26-H26B	107.7	C52-C53-H53	120.3
Si1-C1-H1A	109.5	C27-C26-H26B	107.7	C53-C54-C49	121.76(17)
Si1-C1-H1B	109.5	H26A-C26-H26B	107.1	C53-C54-H54	119.1
H1A-C1-H1B	109.5	C27B-C26-H26C	109.3	C49-C54-H54	119.1
Si1-C1-H1C	109.5	C25-C26-H26C	109.3	N41-C48-C44	116.9(5)
H1A-C1-H1C	109.5	C27B-C26-H26D	109.3	N41-C48-C55	123.26(18)
H1B-C1-H1C	109.5	C25-C26-H26D	109.3	C44-C48-C55	119.7(5)
Si1-C2-H2A	109.5	H26C-C26-H26D	108.0	N41-C48-C44B	114.1(6)
Si1-C2-H2B	109.5	N21-C28-C24	117.4(5)	C55-C48-C44B	122.0(6)
H2A-C2-H2B	109.5	N21-C28-C35	119.0(7)	C56-C55-C48	111.7(2)
Si1-C2-H2C	109.5	C24-C28-C35	123.2(7)	C56-C55-H55A	109.3
H2A-C2-H2C	109.5	C28-C35-C36	113.9(4)	C48-C55-H55A	109.3
H2B-C2-H2C	109.5	C28-C35-H35A	108.8	C56-C55-H55B	109.3
C4-C3-Si1	115.33(12)	C36-C35-H35A	108.8	C48-C55-H55B	109.3
C4-C3-H3A	108.4	C28-C35-H35B	108.8	H55A-C55-H55B	107.9
Si1-C3-H3A	108.4	C36-C35-H35B	108.8	C57-C56-C55	119.8(4)

Fortsetzung Tab. A12.

C4-C3-H3B	108.4	H35A-C35-H35B	107.7	C55-C56-C57B	93.6(7)
Si1-C3-H3B	108.4	C37-C36-C35	115.9(5)	C57-C56-H56A	107.4
H3A-C3-H3B	107.5	C37-C36-H36A	108.3	C55-C56-H56A	107.4
C5-C4-C8	121.1(2)	C35-C36-H36A	108.3	C57-C56-H56B	107.4
C5-C4-C3	124.17(17)	C37-C36-H36B	108.3	C55-C56-H56B	107.4
C8-C4-C3	114.4(2)	C35-C36-H36B	108.3	H56A-C56-H56B	106.9
C5-C4-C8B	116.5(3)	H36A-C36-H36B	107.4	C55-C56-H56C	113.0
C3-C4-C8B	117.8(3)	C38-C37-C36	134.4(8)	C57B-C56-H56C	113.0
C4-C5-C6	129.80(18)	C38-C37-H37	112.8	C55-C56-H56D	113.0
C4-C5-H5	115.1	C36-C37-H37	112.8	C57B-C56-H56D	113.0
C6-C5-H5	115.1	C37-C38-H38A	120.0	H56C-C56-H56D	110.4
C5-C6-C7	117.12(17)	C37-C38-H38B	120.0	C58-C57-C56	126.2(10)
C5-C6-H6A	108.0	H38A-C38-H38B	120.0	C58-C57-H57	116.9
C7-C6-H6A	108.0	N21-C28B-C35B	127.4(9)	C56-C57-H57	116.9
C5-C6-H6B	108.0	N21-C28B-C24	110.7(6)	C57-C58-H58A	120.0
C7-C6-H6B	108.0	C35B-C28B-C24	121.7(9)	C57-C58-H58B	120.0
H6A-C6-H6B	107.3	C36B-C35B-C28B	113.3(6)	H58A-C58-H58B	120.0
C6-C7-Si1	111.58(14)	C36B-C35B-H35C	108.9	C58B-C57B-C56	104.0(18)
C6-C7-H7A	109.3	C28B-C35B-H35C	108.9	C58B-C57B-H57B	128.0
Si1-C7-H7A	109.3	C36B-C35B-H35D	108.9	C56-C57B-H57B	128.0
C6-C7-H7B	109.3	C28B-C35B-H35D	108.9	C57B-C58B-H58C	120.0
Si1-C7-H7B	109.3	H35C-C35B-H35D	107.7	C57B-C58B-H58D	120.0
H7A-C7-H7B	108.0	C37B-C36B-C35B	110.9(5)	H58C-C58B-H58D	120.0
N1-C8-C4	117.1(3)	C37B-C36B-H36C	109.5	C62-Si4-C67	109.46(13)
N1-C8-C15	120.8(4)	C35B-C36B-H36C	109.5	C62-Si4-C61	110.93(16)
C4-C8-C15	121.7(3)	C37B-C36B-H36D	109.5	C67-Si4-C61	112.22(12)
C8-C15-C16	114.6(3)	C35B-C36B-H36D	109.5	C62-Si4-C63	110.53(12)
C8-C15-H15A	108.6	H36C-C36B-H36D	108.0	C67-Si4-C63	103.59(10)
C16-C15-H15A	108.6	C38B-C37B-C36B	131.3(9)	C61-Si4-C63	109.87(12)
C8-C15-H15B	108.6	C38B-C37B-H37B	114.3	C68-N61-N62	116.90(16)
C16-C15-H15B	108.6	C36B-C37B-H37B	114.3	C69-N62-N61	120.11(15)
H15A-C15-H15B	107.6	C37B-C38B-H38C	120.0	C69-N62-H62	119.9
C15-C16-C17	110.4(4)	C37B-C38B-H38D	120.0	N61-N62-H62	119.9
C15-C16-H16A	109.6	H38C-C38B-H38D	120.0	O62-N63-O61	121.87(17)
C17-C16-H16A	109.6	N22-C29-C34	120.76(15)	O62-N63-C70	119.57(16)
C15-C16-H16B	109.6	N22-C29-C30	122.73(16)	O61-N63-C70	118.56(16)
C17-C16-H16B	109.6	C34-C29-C30	116.51(16)	O63-N64-O64	123.04(19)
H16A-C16-H16B	108.1	C31-C30-C29	121.44(16)	O63-N64-C72	119.3(2)
C18-C17-C16	120.7(6)	C31-C30-N23	116.46(15)	O64-N64-C72	117.6(2)
C18-C17-H17	119.6	C29-C30-N23	122.10(17)	Si4-C61-H61A	109.5
C16-C17-H17	119.6	C32-C31-C30	119.49(16)	Si4-C61-H61B	109.5
C17-C18-H18A	120.0	C32-C31-H31	120.3	H61A-C61-H61B	109.5
C17-C18-H18B	120.0	C30-C31-H31	120.3	Si4-C61-H61C	109.5
H18A-C18-H18B	120.0	C31-C32-C33	121.26(17)	H61A-C61-H61C	109.5
N1-C8B-C15B	126.5(7)	C31-C32-N24	118.71(17)	H61B-C61-H61C	109.5
N1-C8B-C4	108.8(5)	C33-C32-N24	120.03(17)	Si4-C62-H62A	109.5
C15B-C8B-C4	124.4(6)	C34-C33-C32	119.50(17)	Si4-C62-H62B	109.5
C8B-C15B-C16B	114.4(5)	C34-C33-H33	120.2	H62A-C62-H62B	109.5

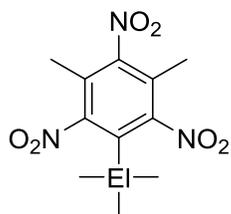
Fortsetzung Tab. A12.

C8B–C15B–H15C	108.7	C32–C33–H33	120.2	Si4–C62–H62C	109.5
C16B–C15B–H15C	108.7	C33–C34–C29	121.72(16)	H62A–C62–H62C	109.5
C8B–C15B–H15D	108.7	C33–C34–H34	119.1	H62B–C62–H62C	109.5
C16B–C15B–H15D	108.7	C29–C34–H34	119.1	C64–C63–Si4	115.34(13)
H15C–C15B–H15D	107.6	C42–Si3–C41	109.32(15)	C64–C63–H63A	108.4
C17B–C16B–C15B	109.5(8)	C42–Si3–C43	109.75(13)	Si4–C63–H63A	108.4
C17B–C16B–H16C	109.8	C41–Si3–C43	111.65(12)	C64–C63–H63B	108.4
C15B–C16B–H16C	109.8	C42–Si3–C47B	121.5(4)	Si4–C63–H63B	108.4
C17B–C16B–H16D	109.8	C41–Si3–C47B	106.3(4)	H63A–C63–H63B	107.5
C15B–C16B–H16D	109.8	C43–Si3–C47B	97.9(4)	C65–C64–C68	119.51(18)
H16C–C16B–H16D	108.2	C42–Si3–C47	103.2(4)	C65–C64–C63	124.10(18)
C18B–C17B–C16B	141.3(16)	C41–Si3–C47	117.1(4)	C68–C64–C63	116.38(16)
C18B–C17B–H17B	109.3	C43–Si3–C47	105.4(3)	C64–C65–C66	129.4(2)
C16B–C17B–H17B	109.3	C48–N41–N42	116.95(16)	C64–C65–H65	115.3
C17B–C18B–H18C	120.0	C49–N42–N41	119.55(15)	C66–C65–H65	115.3
C17B–C18B–H18D	120.0	C49–N42–H42	120.2	C65–C66–C67	117.02(18)
H18C–C18B–H18D	120.0	N41–N42–H42	120.2	C65–C66–H66A	108.0
N2–C9–C14	119.71(15)	O42–N43–O41	121.82(19)	C67–C66–H66A	108.0
N2–C9–C10	123.26(16)	O42–N43–C50	118.6(2)	C65–C66–H66B	108.0
C14–C9–C10	117.03(15)	O41–N43–C50	119.63(16)	C67–C66–H66B	108.0
C11–C10–C9	121.15(16)	O44–N44–O43	122.9(2)	H66A–C66–H66B	107.3
C11–C10–N3	116.79(16)	O44–N44–C52	118.8(2)	C66–C67–Si4	111.16(15)
C9–C10–N3	122.04(15)	O43–N44–C52	118.3(2)	C66–C67–H67A	109.4
C12–C11–C10	118.82(17)	Si3–C41–H41A	109.5	Si4–C67–H67A	109.4
C12–C11–H11	120.6	Si3–C41–H41B	109.5	C66–C67–H67B	109.4
C10–C11–H11	120.6	H41A–C41–H41B	109.5	Si4–C67–H67B	109.4
C11–C12–C13	121.83(17)	Si3–C41–H41C	109.5	H67A–C67–H67B	108.0
C11–C12–N4	119.17(18)	H41A–C41–H41C	109.5	N62–C69–C74	120.16(17)
C13–C12–N4	118.98(18)	H41B–C41–H41C	109.5	N62–C69–C70	122.65(17)
C14–C13–C12	119.79(18)	Si3–C42–H42A	109.5	C74–C69–C70	117.19(16)
C14–C13–H13	120.1	Si3–C42–H42B	109.5	C71–C70–C69	121.49(18)
C12–C13–H13	120.1	H42A–C42–H42B	109.5	C71–C70–N63	115.87(17)
C13–C14–C9	121.33(17)	Si3–C42–H42C	109.5	C69–C70–N63	122.63(16)
C13–C14–H14	119.3	H42A–C42–H42C	109.5	C72–C71–C70	118.62(18)
C9–C14–H14	119.3	H42B–C42–H42C	109.5	C72–C71–H71	120.7
C28B–N21–N22	112.8(5)	C44B–C43–Si3	113.6(6)	C70–C71–H71	120.7
C28–N21–N22	119.2(4)	C44–C43–Si3	111.7(5)	C71–C72–C73	121.81(17)
C29–N22–N21	119.96(15)	C44–C43–H43A	109.3	C71–C72–N64	119.10(19)
C29–N22–H22	120.0	Si3–C43–H43A	109.3	C73–C72–N64	119.09(19)
N21–N22–H22	120.0	C44–C43–H43B	109.3	C74–C73–C72	119.72(19)
O22–N23–O21	121.81(17)	Si3–C43–H43B	109.3	C74–C73–H73	120.1
O22–N23–C30	118.61(17)	H43A–C43–H43B	107.9	C72–C73–H73	120.1
O21–N23–C30	119.58(16)	C44B–C43–H43C	108.8	C73–C74–C69	121.12(18)
O24–N24–O23	123.75(18)	Si3–C43–H43C	108.8	C73–C74–H74	119.4
O24–N24–C32	118.33(17)	C44B–C43–H43D	108.9	C69–C74–H74	119.4
O23–N24–C32	117.91(18)	Si3–C43–H43D	108.9	N61–C68–C64	116.13(17)
Si2–C21–H21A	109.5	H43C–C43–H43D	107.7	N61–C68–C75	121.50(18)
Si2–C21–H21B	109.5	C45–C44–C48	123.5(10)	C64–C68–C75	121.99(17)

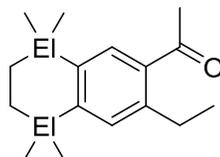
Fortsetzung Tab. A12.

H21A-C21-H21B	109.5	C45-C44-C43	117.4(10)	C68-C75-C76	111.7(2)
Si2-C21-H21C	109.5	C48-C44-C43	118.6(6)	C68-C75-H75A	109.3
H21A-C21-H21C	109.5	C44-C45-C46	120.2(9)	C76-C75-H75A	109.3
H21B-C21-H21C	109.5	C44-C45-H45	119.9	C68-C75-H75B	109.3
C27-Si2-C23	104.24(14)	C46-C45-H45	119.9	C76-C75-H75B	109.3
C27-Si2-C21	115.27(17)	C47-C46-C45	98.8(9)	H75A-C75-H75B	107.9
C23-Si2-C21	115.45(13)	C47-C46-H46A	112.0	C77-C76-C75	111.0(3)
C27-Si2-C22	107.69(19)	C45-C46-H46A	112.0	C77-C76-H76A	109.4
C23-Si2-C22	109.25(13)	C47-C46-H46B	112.0	C75-C76-H76A	109.4
C21-Si2-C22	104.7(2)	C45-C46-H46B	112.0	C77-C76-H76B	109.4
Si2-C22-H22A	109.5	H46A-C46-H46B	109.7	C75-C76-H76B	109.4
Si2-C22-H22B	109.5	C46-C47-Si3	111.2(7)	H76A-C76-H76B	108.0
H22A-C22-H22B	109.5	C46-C47-H47A	109.4	C78-C77-C76	125.1(4)
Si2-C22-H22C	109.5	Si3-C47-H47A	109.4	C78-C77-H77	117.4
H22A-C22-H22C	109.5	C46-C47-H47B	109.4	C76-C77-H77	117.4
H22B-C22-H22C	109.5	Si3-C47-H47B	109.4	C77-C78-H78A	120.0
C26-C27-Si2	110.1(2)	H47A-C47-H47B	108.0	C77-C78-H78B	120.0
C26-C27-H27A	109.6	C45B-C44B-C43	128.6(13)	H78A-C78-H78B	120.0
Si2-C27-H27A	109.6	C45B-C44B-C48	115.8(14)	C76B-C75B-H75C	110.6
C26-C27-H27B	109.6	C43-C44B-C48	115.5(9)	C76B-C75B-H75D	110.6
Si2-C27-H27B	109.6	C44B-C45B-C46B	116.7(11)	H75C-C75B-H75D	108.8
H27A-C27-H27B	108.1	C44B-C45B-H45B	121.6	C77B-C76B-C75B	117.8(12)
H21D-C21B-H21E	109.5	C46B-C45B-H45B	121.6	C77B-C76B-H76C	107.9
H21D-C21B-H21F	109.5	C47B-C46B-C45B	103.0(10)	C75B-C76B-H76C	107.9
H21E-C21B-H21F	109.5	C47B-C46B-H46C	111.2	C77B-C76B-H76D	107.9
H22D-C22B-H22E	109.5	C45B-C46B-H46C	111.2	C75B-C76B-H76D	107.9
H22D-C22B-H22F	109.5	C47B-C46B-H46D	111.2	H76C-C76B-H76D	107.2
H22E-C22B-H22F	109.5	C45B-C46B-H46D	111.2	C78B-C77B-C76B	129.6(19)
C26-C27B-H27C	107.9	H46C-C46B-H46D	109.1	C78B-C77B-H77B	115.2
C26-C27B-H27D	107.9	C46B-C47B-Si3	108.1(10)	C76B-C77B-H77B	115.2
H27C-C27B-H27D	107.2	C46B-C47B-H47C	110.1	C77B-C78B-H78C	120.0
C24-C23-Si2	113.52(13)	Si3-C47B-H47C	110.1	C77B-C78B-H78D	120.0
C24-C23-H23C	108.9	C46B-C47B-H47D	110.1	H78C-C78B-H78D	120.0

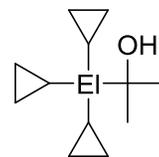
Anhang B: Formelregister



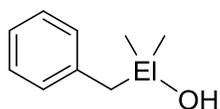
EI = C: Moschusxylool (**1a**)
EI = Si: Sila-moschusxylool (**1b**)



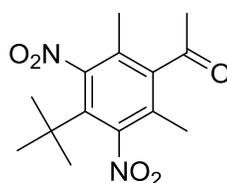
EI = C: Versalide (**2a**)
EI = Si: Disila-versalide (**2b**)



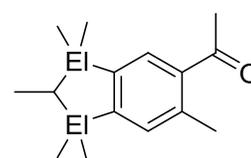
EI = C: **3a**
EI = Si: **3b**



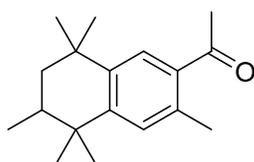
EI = C: **4a**
EI = Si: **4b**
EI = Ge: **4c**
EI = Sn: **4d**



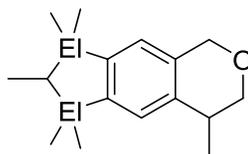
5



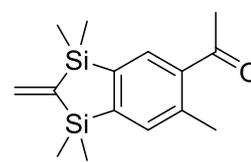
EI = C: Phantolide (**6a**)
EI = Si: Disila-phantolide (**6b**)



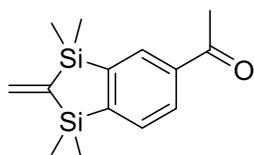
Tonalide/Fixolide (**7**)



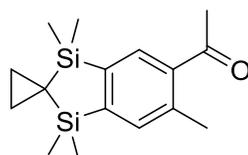
EI = C: Galaxolide (**8a**)
EI = Si: Disila-galaxolide (**8b**)



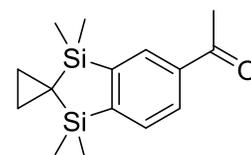
9



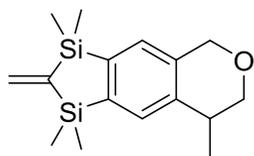
10



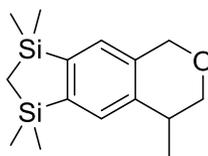
11



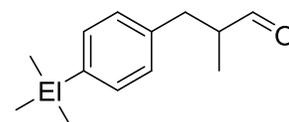
12



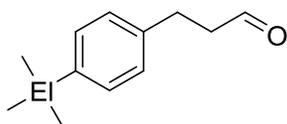
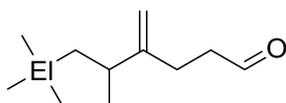
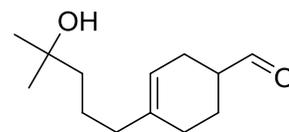
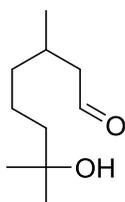
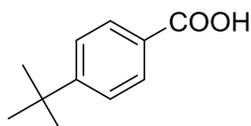
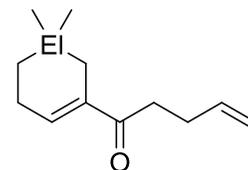
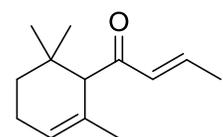
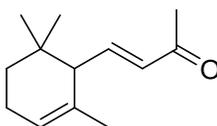
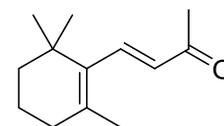
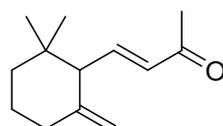
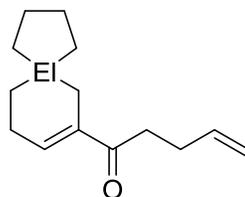
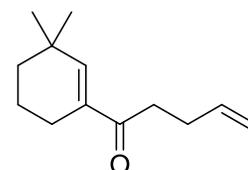
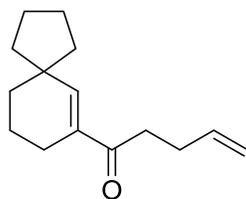
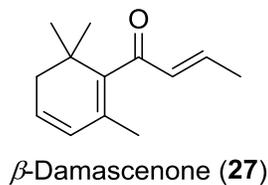
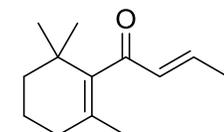
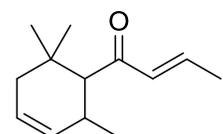
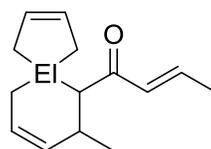
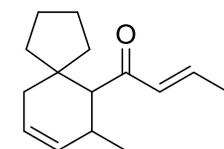
13

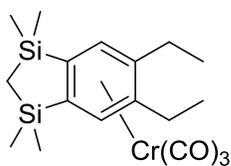


14

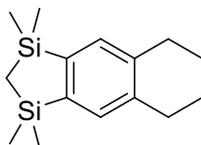


EI = C: Lilial (**15a**)
EI = Si: Sila-lilial (**15b**)
EI = Ge: Germa-lilial (**15c**)
EI = Sn: Stanna-lilial (**15d**)

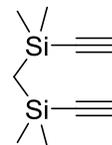
EI = C: Bourgeonal (**16a**)EI = Si: Sila-bourgeonal (**16b**)EI = Ge: Germa-bourgeonal (**16c**)EI = Sn: Stanna-bourgeonal (**16d**)EI = C: **17a**EI = Si: **17b**Lyral (**18**)7-Hydroxycitronellal (**19**)**20**EI = C: α -Galbanone (**21a**)EI = Si: Sila- α -galbanone (**21b**) α -Damascone (**22**) α -Ionon (**23a**) β -Ionon (**23b**) γ -Ionon (**23c**)EI = C: **24a**EI = Si: **24b** β -Galbanone (**25**)**26** β -Damascenone (**27**) β -Damascone (**28**) δ -Damascone (**29**)EI = C: **30a**EI = Si: **30b****31**



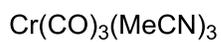
32



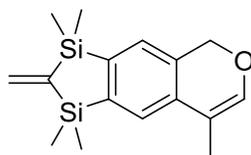
33



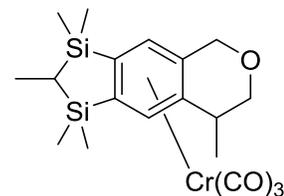
34



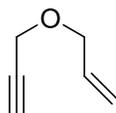
35



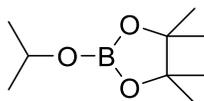
36



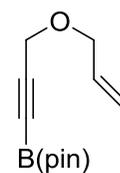
37-I, 37-II, 37-III, 37-IV



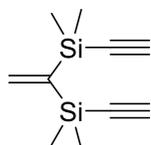
38



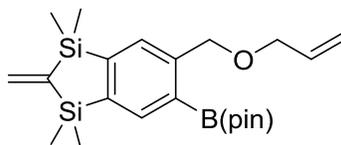
39



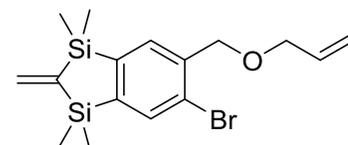
40



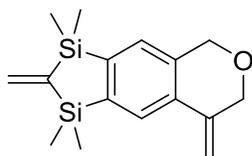
41



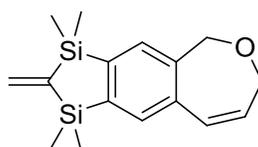
42



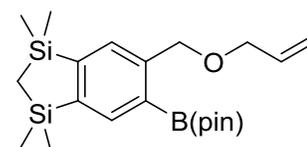
43



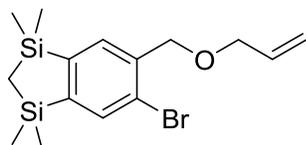
44



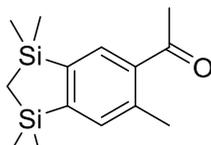
45



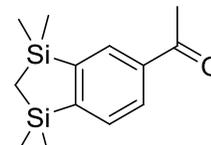
46



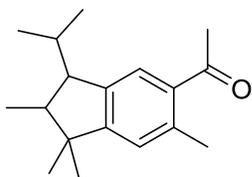
47



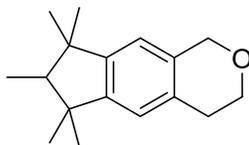
48



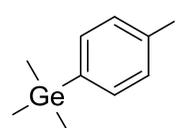
49



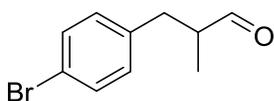
Traseolide (50)



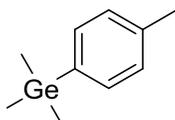
51



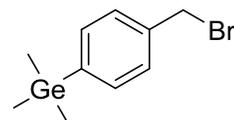
52



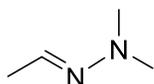
53



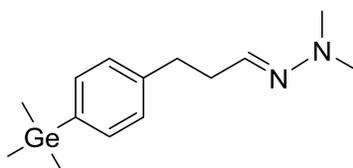
54



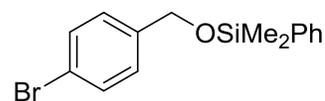
55



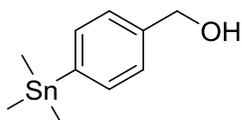
56



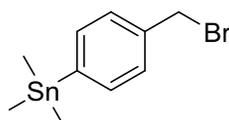
57



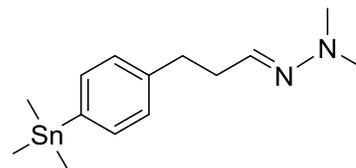
58



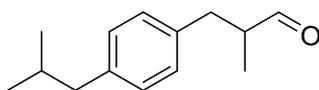
59



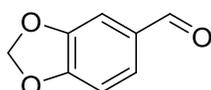
60



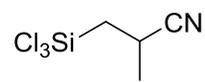
61



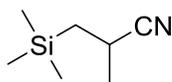
Silvial (62)



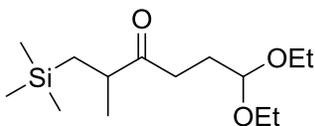
Heliotropin (63)



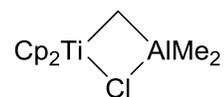
64



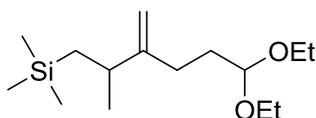
65



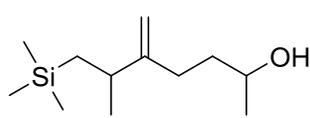
66



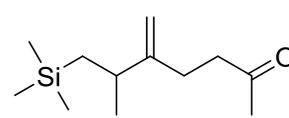
Tebbe-Reagenz (67)



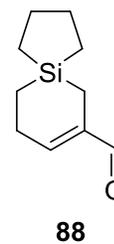
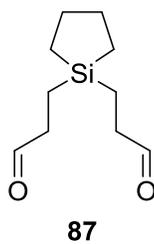
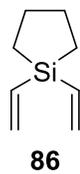
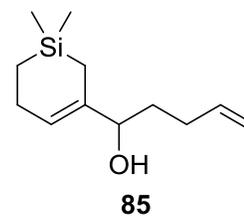
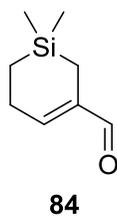
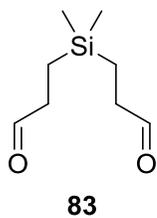
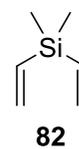
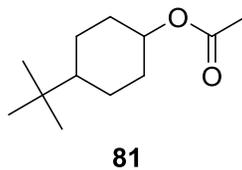
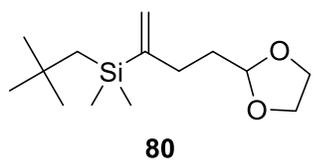
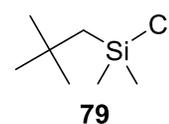
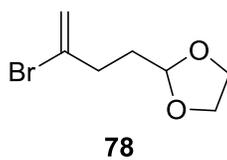
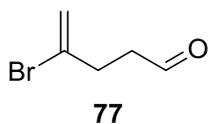
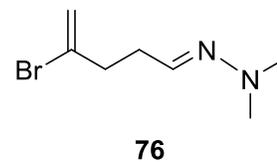
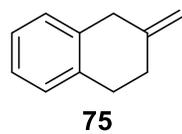
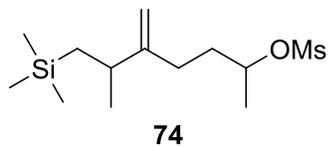
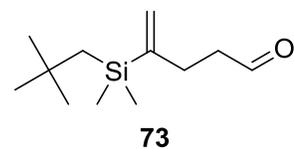
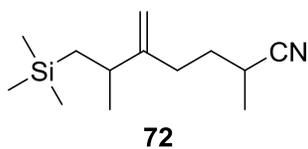
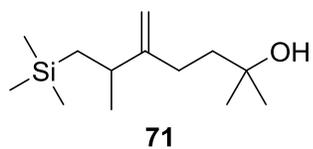
68

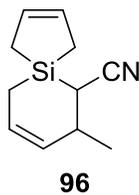
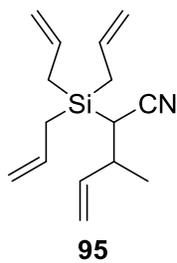
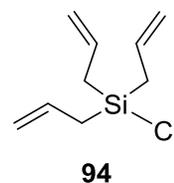
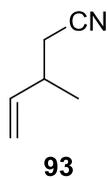
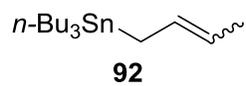
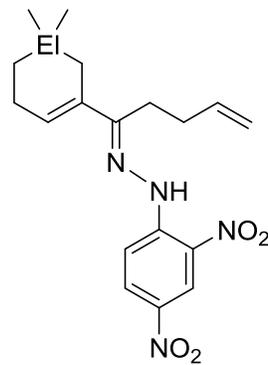
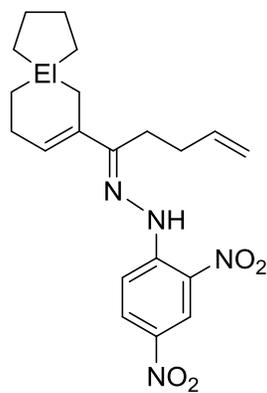
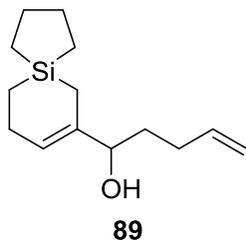


69



70





Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Reinhold Tacke dafür bedanken, dass er mir die Verantwortung für die Bearbeitung dieser sehr spannenden und vielfältigen Themen, die aus einer Kooperation mit der Firma Givaudan Schweiz AG (Dübendorf, Schweiz) hervorgegangen sind, übertragen hat. Ich danke ihm insbesondere für die sehr gute Betreuung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, für seine Diskussionsbereitschaft und das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Betreuung zahlreicher Laboranten. Ich möchte mich zudem herzlich für die zahlreichen Möglichkeiten, meine Ergebnisse aktiv auf einer Reihe nationaler und internationaler Fachtagungen präsentieren zu dürfen, bedanken.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Philip Kraft (Givaudan Schweiz AG) für die exzellente Zusammenarbeit und die Einladung zu „seiner“ abwechslungsreichen und überaus bereichernden Tagung, wodurch ich einen sehr guten Einblick in „Die molekulare Welt der Gerüche“ bekommen habe. Mein Dank gilt überdies ihm und Katarina Grman, Alain E. Alchenberger sowie Dominique Lelievre von der Givaudan Schweiz AG für die olfaktorische Charakterisierung meiner Substanzen.

Herrn Prof. Dr. Dr. Dr. Hans Hatt, Frau Dr. Lian Gelis und Frau Dr. Elena Guschina (Lehrstuhl für Zellphysiologie, Ruhr-Universität Bochum) danke ich für die gute und äußerst fruchtbare Kooperation bezüglich der funktionellen Charakterisierung des Maiglöckchen-Rezeptors hOR17-4. Mein besonderer Dank gilt Lian Gelis für die geduldige Klärung all meiner biologischen Fragen und für ihre last minute Reisetipps!

Herrn Prof. Dr. Klaus Gerwert und Herrn Dr. Steffen Wolf (Lehrstuhl für Biophysik, Ruhr-Universität Bochum) danke ich für die Computer-basierte und theoretische Hilfe bei der Aufklärung des molekularen Mechanismus der Riechstoffererkennung.

Herrn Dr. Rüdiger Bertermann und Frau Marie-Louise Schäfer danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Rüdiger Bertermann, der immer ein offenes Ohr für Fragestellungen bezüglich der Auswertung komplizierter Spinsysteme hatte. Mein Dank gilt gleichfalls Herrn Dr. Stephan A. Wagner, Frau Sabine Lorenzen und Herrn Christoph Mahler für die GC/MS-Messungen. Herrn Dr. Christian Burschka und Herrn Johannes A. Baus möchte ich für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen danken. Herrn Dr. Christian Burschka insbesondere dafür, dass er aus nahezu jedem Konglomerat noch einen Einkristall bergen konnte! Für die Durchführung der Elementaranalysen und DSC-Messungen danke ich Frau Liselotte Michels und Frau Sabine Timmroth.

Mein Dank für die Hilfe an den Chromatographiegeräten gilt Herrn Dr. Rolf Janiak; vor allem für seine Tipps und Tricks, die man in keinem Lehrbuch findet!

Frau Frau Loretta Tietze und Cornelia Walter danke ich für ihre Hilfe bei vielen organisatorischen Dingen und den gut funktionierenden Flurfunk.

Mein Dank gilt auch den Herren Alfred Scherzer, Alois Ruf, Manfred Reinhart und Wolfgang Obert, die bei technischen Problemen aller Art stets zur Stelle waren. Mein besonderer Dank gilt Herren Manfred Reinhart für die immer zügige Reparatur zahlreicher Pumpen und vor allem für die Instandsetzung des Autoklaven inklusive Gewinde-Seminar. Für die Anfertigung allerlei ausgeklügelter Glasgeräte danke ich Herrn Berthold Fertig.

Für die gründliche Durchsicht dieser Arbeit möchte ich mich bei meinen Kollegen André Berkefeld und Marcel Geyer sowie bei Dr. Josef Gluyas und Matthew Smith für die Korrektur des englischsprachigen Teils bedanken.

Ein besonders großes Dankeschön geht an meine Laborantin Frau Sabine Lorenzen und ihren Auszubildenden sowie meine Laboranten Herrn Christoph Mahler, Herrn Ingo Ehrensberger und Herrn Stephan Ziegler. Ohne ihre tatkräftige Unterstützung bei der Synthese und der oft langwierigen Chromatographie wäre diese Arbeit in ihrem endgültigen Umfang nicht möglich gewesen. Am Erfolg dieser Arbeit waren auch meine F-Praktikanten Christine Schies, Sarah Schweeberg und Anna Ulmer sowie meine Bachelor-Studenten Sarah Schweeberg und Martin Lambov beteiligt, denen ich herzlich für ihre Mitarbeit danken möchte.

Mein Dank geht an meine aktuellen und ehemaligen Kollegen Smaranda Cota, Julia Ehbets, Bettina Förster, Dorit Kloß, Claudia Kobelt, Nadine Laskowski, Jennifer Nätscher, Astrid Sunderkötter, Sarah Schweeberg, Katharina Sinner, Anna Ulmer, Johannes Baus, André Berkefeld, Steffen Falgner, Markus Fischer, Julian Friedrich, Marcel Geyer, Josef Gluyas, Konstantin Junold, Peter Lippert, Felix Mück, Marco Nutz, Dennis Troegel, Bastian Theis und Jörg Weiß für die gute Arbeitsatmosphäre und den ungezwungenen und zugleich fruchtbaren fachlichen Austausch.

Insbesondere André Berkefeld, Steffen Falgner, Markus Fischer und Marcel Geyer danke ich für die vielen erheiternden Momente des (Arbeits-)Alltags.

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

Zu guter Letzt danke ich meiner Frau Christina für ihr Verständnis, wenn ich wieder mal mehr „mit dem Abzug“ als mit ihr verheiratet war!