

Sila-Riechstoffe, I

Sila-Analoga tertiärer Carbinole mit Duftwirkung

Dieter Wrobel^a, Reinhold Tacke^a, Ulrich Wannagat^{*a} und Ulrich Harder^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig, und

Haarmann & Reimer GmbH^b,
Postfach 138, D-3450 Holzminden 1

Eingegangen am 22. September 1981

Es wurden Silanole $RR'R''SiOH$ **7** dargestellt, die Carbinolen $RR'R''COH$ **1** ($R = CH_3$, $R' = CH_3$, $CH=CH_2$, C_2H_5 , $R'' = CH_2C_6H_5$, $CH_2CH_2C_6H_5$) mit starker Duftwirkung im Bereich blumiger Noten (Maiglöckchen-Hyazinthe-Rose) analog waren. Ihr Syntheseweg verläuft über die Reaktionsschritte (3) mit teilweise bisher unbekanntem Zwischenstufen **6**. Die Sila-Riechstoffe **7** sind in Intensität und Duftbereich den Carbinolen **1** ähnlich, doch ist allgemein eine Verschiebung der Duftnote von Maiglöckchen zu Hyazinthe zu beobachten.

Sila Perfumes, I

Sila Analogues of Tertiary Carbinols as Perfumes

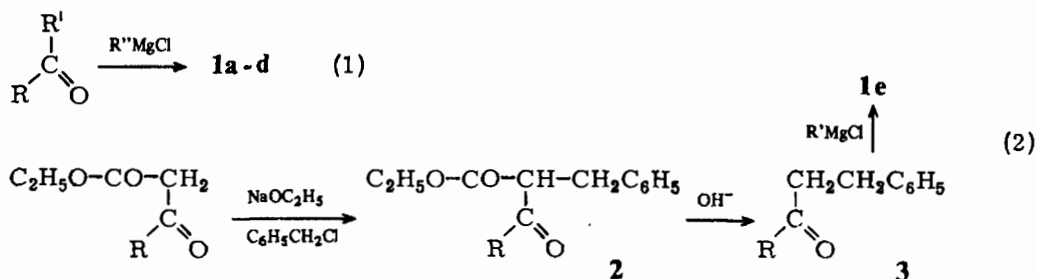
Silanols $RR'R''SiOH$ **7** which are analog to carbinols **1** with strong odour in the region of flowery notes (lily of the valley-hyacinth-rose) were prepared via reaction steps (3) and partially unknown intermediates **6**. Sila perfumes **7** are similar in intensity and spectrum of odour to **1** but a shift from lily of the valley towards hyacinth notes is generally observed.

Siliciumhaltige Duftstoffe sind weder in der Natur noch aus der Technik bekannt. Hier und da werden in der Literatur Verbindungen des Siliciums mit Geruchsnoten beschrieben; gezielte Synthesen in Richtung auf Duftstoffe hin sind unseres Wissens jedoch nicht unternommen worden.

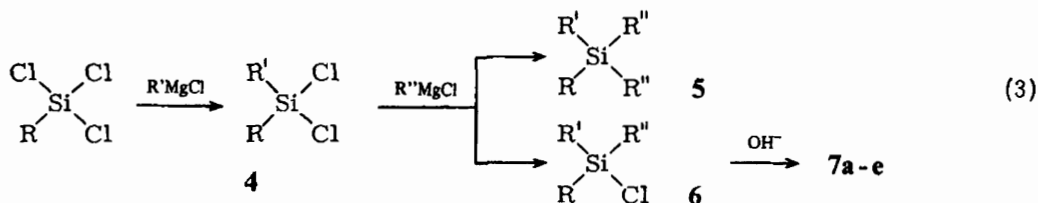
Wir hatten im Hinblick auf die Sila-Substitution in pharmakologisch aktiven Verbindungen gefunden, daß die effektive, z. B. histaminolytische oder spasmolytische, Wirkung stark ansteigen kann, wenn eine tertiäre Carbinolgruppe durch eine analoge Silanolgruppe ersetzt wird¹⁾. Nun besitzen viele Duftstoffe mit blumiger Note, wie sie vor allem aus Lilien, Maiglöckchen, Hyazinthen, Rosen hervorgehen, eine solche tertiäre Carbinolgruppe. So interessierte uns, ob eine entsprechende Sila-Substitution dieser Duftstoffe ebenfalls Änderungen der olfaktorischen Reize hervorrufen würde, sei es unter Aufhebung, sei es unter Verstärkung, sei es unter Verschiebung des jeweiligen Duftspektrums. Wir hofften zugleich, hiermit – und in folgenden Untersuchungen²⁾ – Beiträge zu den bisher nur relativ wenig erforschten und durchschauten Problemen der Physiologie des Riechens beisteuern zu können.

Zur Darstellung tertiärer Carbinole und analoger Silanole mit Duftwirkung

Um die Silanole **7** mit den Carbinolen **1** in ihren physikalischen und olfaktorischen Eigenschaften vergleichen zu können, mußten wir die letzteren, von denen **1a–d** seit langem bekannt, **1e** nur beiläufig erwähnt war³⁾, erneut herstellen und sorgfältig reinigen. Dies geschah in bekannter Reaktionsführung gemäß Gleichung (1) bzw. (2).



	R	R'	R''	
$\begin{array}{c} \text{R}'-\text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array} \quad \mathbf{1}$	a	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅
	b	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
$\begin{array}{c} \text{R}'-\text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \end{array} \quad \mathbf{7}$	c	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅
	d	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅
	e	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅



Der Aufbau der analogen Silanole **7** wurde ebenfalls im wesentlichen über Grignard-Reaktionen durchgeführt. Hierbei mußte jedoch von Dichlorsilan-Einheiten Cl_2Si anstelle der nicht existierenden Silaketone $\text{O}=\text{Si}$ ausgegangen werden. Die Bildung gleichartig substituierter Silane (mit zwei R''-Substituenten pro Molekül) ließ sich trotz überschüssig eingesetztem Dichlorsilan dabei nicht immer vermeiden, was zu Ausbeuteverlusten an Endprodukt führte.

Die Darstellung der SiOH-Gruppe erfolgte in letzter Stufe durch Zutropfen der in Ether gelösten Chlorsilane **6** zu Natronlauge bei 0°C mit Ausbeuten um 80%. Hierdurch wurde saures Milieu weitgehend vermieden, das die Kondensation der Silanole zu Disiloxanen gemäß $2 \text{R}_3\text{SiOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$ begünstigt.

So verlief z. B. die Hydrolyse von **6a** bei inverser Reaktionsführung (Zutropfen von Natronlauge zur etherischen Lösung von **6a**) nur mit 25% Ausbeute an **7a**. Die Silanole **7b** und **d** besitzen allerdings eine so geringe Kondensationsneigung, daß sie auch ohne Neutralisation aus den Chlorsilanen **6b** und **d** durch einfache Behandlung mit Wasser gewonnen werden können.

Benzyldimethylsilanol (**7a**) ist in der Literatur⁴⁾ nur einmal kurz im Rahmen einer Untersuchung über die Anwendung der Dünnschichtchromatographie zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung von Silanolen und Siloxanen erwähnt worden. Die Silanole **7b–e** waren unbekannt.

Physikalische und chemische Eigenschaften sowie Strukturbeweise der Carbinole 1 und Silanole 7

Bei den Verbindungen **1a–e** und **7a–e** handelt es sich um farblose Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Feststoffe, die im Feinvakuum unzersetzt destilliert werden können. Sofern vergleichbare Daten vorliegen (Tab. 1), läßt sich erkennen, daß die Erhöhung der Masse durch eine C-Einheit (**1a** → **1c** → **1e**) den Siedepunkt (bei 4–5 Torr) um etwa 10°C, daß der Austausch von C gegen Si (**1a** → **7a**, **1c** → **7c**, **1e** → **7e**) trotz der größeren Massenerhöhung diesen aber nur um 1–6°C anhebt. Die Dichte der Silanole (**7c–e**) ist jeweils höher als die analoger Carbinole (**1c–e**); ihre Volumenvergrößerung infolge der Abstandserweiterung SiC gegenüber CC entspricht somit nicht der Massenerhöhung beim Austausch C gegen Si. Die Brechungsindices der Silanole stimmen dagegen mit denen analoger Carbinole nahezu überein. Ein gleicher Gang ist auch im System Linalool/Silalinalool^{2a)} zu erkennen.

Tab. 1. Vergleich einiger physikalischer Daten von Carbinolen 1 mit analogen Silanolen 7

	Molmasse [g mol ⁻¹]	Schmp. [°C]	Sdp. [°C]	Sdp. [Torr]	n_D^{20}	d_4^{20} [g ml ⁻¹]
1a	150.2	24	88	4.5	1.5162*)	
7a	166.3	22–23	89	4.5		
1b	164.3		61	0.6	1.5165	0.9533
7b	180.3		72	0.2	1.5168	0.9794
1c	164.3	24–27	100.5	4.5		
7c	180.3	16–17	103.5	4.5	1.5077	0.9722
1d	178.3		99	2	1.5118	0.9605
7d	194.3		77	0.01	1.5095	0.9670
1e	176.3		109	4.5	1.5213	0.9712
7e	192.3		115	4.5	1.5198	0.9843

*) Unterkühlte Schmelze.

Die Silanole **7a–e** zeigten überraschend unterschiedliche Kondensationsneigung. So veränderte sich **7a** bei Raumtemperatur über 6 Monate hin nicht, während **7e** bereits nach einer Woche bei Temperaturen unter –15°C Wasser in Form von Eis auszuscheiden begann und sich nach einer weiteren Woche vollständig in das Disiloxan umgewandelt hatte. **7c** ging bei –15°C nach 3 Monaten zur Hälfte in das Disiloxan über. **7b** und **d** glichen in ihrer Stabilität **7a**.

Die analytische Zusammensetzung der Carbinole **1** und der Silanole **7** sowie ihrer Vorstufen wurde durch Elementaranalyse, den Molekülpeak M⁺ im Massenspektrum wie durch die Molrefraktionen nach Eisenlohr (MR_E) und nach Lorentz-Lorenz (MR_L) festgelegt bzw. in ihrer Größenordnung bestätigt.

Die in Tab. 2 mitgeteilten Protonenresonanzspektren – sie waren auch von einigen Vorstufen noch nicht bekannt – sind in der chemischen Verschiebung wie der relativen Intensität vollständig mit den Konstitutionen in Einklang.

Liegt z. B. das δ für CH₃ an Si (mit weiteren Si-Alkyl oder -Hydroxysubstituenten) in der Nähe von TMS (**5e**, **7a–e**), so steigt es wie erwartet auf etwa 0.4 ppm mit einem Cl-Substituenten (**6a–e**), auf etwa 0.8 ppm mit zwei Cl-Substituenten (**4b**) an Si, auf 0.9–1.2 ppm bei Bindung an ein C mit weiteren H- (**1b, d**), Alkyl- oder Hydroxysubstituenten (**1a–e**) und auf 2.0 ppm mit

Tab. 2. Protonenresonanzspektren der Carbinole **1** und Silanole **7** sowie einiger Vorstufen. 60 MHz. Chemische Verschiebungen δ [ppm] gegen TMS intern. Multiplizitäten und relative Intensitäten in Klammern. Lösungsmittel CCl_4 , bei **1a-d** CDCl_3 . Für Verbindungen mit Chiralitätszentren Angabe der Multiplizitäten ohne Berücksichtigung der Asymmetrie wegen zu geringen Einflusses. $J(\text{CHCH})$ stets 7.5 Hz

	$\text{C}_6\text{H}_5^{\text{d)}$	$\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_{\text{ar}}-\text{CH}_2$	$\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_2-\text{CH}_2$	CH_2-CH_3	CH_2-CH_3	CH_2-CH_3	$\text{El}-\text{CH}_3$	$\text{El}-\text{OH}^{\text{e)}$
1a	7.3-7.0		2.67 (s, 2)						1.14 (s, 6)	1.54
1b	7.4-7.0		2.73 (s, 2)			1.49 (q, 2)		0.95 (t, 3)	1.11 (s, 3)	1.33
1c	7.4-7.0		2.70 ^{a)} (m, 2)		1.77 ^{a)} (m, 2)				1.27 (s, 6)	1.51
1d	7.4-7.0		2.68 ^{a)} (m, 2)		1.74 ^{a)} (m, 2)			0.93 (t, 3)	1.22 (s, 3)	1.32
1e	7.4-7.0	c)	2.8-2.5 (m, 2)		1.6-1.9 (m, 2)				1.27 (s, 3)	2.14
2	7.2-6.9		3.03 (d, 2)			4.02 (q, 2)		1.15 (t, 3)	2.07 (s, 3)	b)
3	7.2-6.9		2.2-3.0 (m, 4)						2.00 (s, 3)	
4b							1.0-1.2 (m, 5)		0.75 (s, 3)	
5e	7.3-6.9	6.3-5.6 (m, 3)	2.61 ^{a)} (m, 4)		0.94 ^{a)} (m, 4)				0.07 (s, 3)	
6a	7.3-6.9		2.37 (s, 2)						0.38 (s, 6)	
6b	7.3-6.9		2.36 (s, 2)				0.5-1.2 (m, 5)		0.31 (s, 3)	
6c	7.3-7.0		2.73 ^{a)} (m, 2)		1.16 ^{a)} (m, 2)				0.37 (s, 6)	
6d	7.3-6.9		2.71 ^{a)} (m, 2)		1.16 ^{a)} (m, 2)		0.5-1.1 (m, 5)		0.33 (s, 3)	
6e	7.3-7.0	6.3-5.7 (m, 3)	2.73 ^{a)} (m, 2)		1.22 ^{a)} (m, 2)				0.41 (s, 3)	
7a	7.3-6.8		2.09 (s, 2)						0.05 (s, 6)	2.81
7b	7.3-6.8		2.09 (s, 2)				0.3-1.1 (m, 5)		0.02 (s, 3)	2.74
7c	7.3-6.9		2.66 ^{a)} (m, 2)		0.92 ^{a)} (m, 2)				0.09 (s, 6)	3.69
7d	7.3-6.9		2.66 ^{a)} (m, 2)				0.3-1.1 (m, 7)		0.07 (s, 3)	3.38
7e	7.3-6.9	6.3-5.5 (m, 3)	2.64 ^{a)} (m, 2)		0.97 ^{a)} (m, 2)				0.16 (s, 3)	3.57

a) Signalschwerpunkt im AA'XX'-System, Signalbreite ca. 0.26 ppm. - b) - CH - 3.62 (t, 1). - c) Drei dd bei 4.99, 5.18 und 5.88 ppm. J: H(cis) 10, H(trans) 17, H(gem) 2 Hz. - d) Alle (m, 5), nur **5e** (m, 10). - e) Alle (s, 1).

Tab. 3. Massenspektren der Carbinole 1 und analoger Silanole 7 sowie einiger Vorstufen bei 24 eV (*m/e*-Werte sowie in Klammern auf den Basispeak = 100 bezogene Intensitäten)

Zuordnung	1a	1b	1c	1d	1e	5e	6a ^a	6b ^a	6c ^a	6d ^a	6e ^a	7a	7b	7c	7d	7e
M ⁺		164 (7)	178 (2)		280 (1)	184 (13)	198 (39)	198 (39)	198 (69)	212 (11)	210 (35)	166 (20)	180 (24)	180 (24)	194 (14)	192 (9)
M - H ₂ O ⁺	132 (44)	146 (2)	146 (21)	160 (45)	158 (11)									162 (16)	174 (9)	174 (9)
M - CH ₃ ⁺	135 (2)	149 (6)	149 (1)	163 (2)	161 (1)	265 (1)	183 (5)	183 (5)	183 (64)	195 (17)	195 (17)	151 (67)	165 (1)	165 (25)	179 (5)	177 (10)
M - C ₂ H ₄ ⁺						252 (6)										164 (44)
M - C ₂ H ₅ ⁺		135 (21)	149 (27)				169 (14)	169 (14)	183 (36)	183 (36)		151 (11)	151 (11)		165 (100)	165 (100)
M - C ₇ H ₇ ⁺	59 (50)	73 (68)				93 (100)	107 (100)	107 (100)				75 (100)	89 (100)			
M - C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ ⁺			59 (24)	73 (72)	71 (55)	175 (100)			93 (100)	107 (10)	105 (84)			75 (100)	89 (40)	87 (100)
M - (H ₂ O + CH ₃) ⁺	117 (94)	131 (29)	145 (6)		143 (35)									147 (14)		
M - (CH ₃ + C ₂ H ₄) ⁺							155 (7)	155 (7)	155 (69)			137 (4)	137 (4)	151 (24)	151 (6)	
C ₇ H ₇ ⁺	91 (100)	34 (100)	100 (100)	100 (100)	100 (100)	7 (7)	50 (38)	50 (38)	88 (88)	100 (100)	74 (74)	23 (23)	24 (24)	9 (9)	14 (14)	9 (9)

a) 1 Cl-Isotopenmuster mit Angabe des intensivsten Isotops.

 Weitere Fragmente: 1b C₇H₈⁺ 92 (100), 1d M - (H₂O + C₂H₅)⁺ 131 (49), 5e M - (C₈H₉ + C₂H₄)⁺ 147 (63), 6b M - (C₇H₇ + C₂H₄)⁺ 79a (56), C₇H₇ - C₂H₅⁺ 65 (18), 6d M - (C₂H₅ + C₂H₄)⁺ 155a (26), 6e M - C₂H₂⁺ 184a (100), M - (CH₃ + C₂H₂)⁺ 167a (83), M - (C₈H₉ + C₂H₂)⁺ 79a (83), C₇H₇ - C₂H₂⁺ 65 (38), 7b M - (C₇H₇ + C₂H₄)⁺ 61 (56), C₇H₇ - C₂H₄⁺ 63 (8), C₇H₇ - C₂H₂⁺ 65 (12), 7d M - (C₂H₅ + C₂H₄)⁺ 137 (62), M - (C₈H₉ + C₂H₄)⁺ 61 (88), 7e M - (C₈H₉ + C₂H₂)⁺ 61 (42).

einem weiteren Oxo-Substituenten (2, 3). Ähnliche Zusammenhänge für die CH_2 -Einheit in Bindung an Aryl- und Alkylgruppen sowie Si oder O lassen sich leicht aus Tab. 2 ableiten.

Die Massenspektren (Tab. 3) sind in der Regel relativ fragmentarm. Bis auf wenige Ausnahmen findet sich in allen der Molekülpeak. Die Abspaltung von CH_3^- , C_2H_5^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ -Einheiten ist bei allen in Frage kommenden Strukturen zu beobachten. Die Vinylgruppe scheint als C_2H_2 , die OH-Gruppe als Wasser (dies kaum jedoch bei den Silanolen 7) auszutreten; C_2H_4 -Eliminierung ist aus der Ethyl- wie der Phenethylgruppe möglich. Oft schließt sich die Abspaltung einer weiteren einfachen Gruppe, die an das zentrale C bzw. Si gebunden war, aus den primären Spaltstücken an. Basispeaks sind bevorzugt $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7^{1+}$, $\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9^{1+}$, aber auch das offensichtlich als Tropylium-Ion auftretende $\text{C}_7\text{H}_7^{1+}$, das sowohl benzyl- wie phenethylhaltigen Verbindungen entspringt.

Die Zuordnung von Fragmentpeaks im Massenspektrum konnte durch eine Reihe von Übergangssignalen belegt werden (Tab. 4). Die Bande der charakteristischen freien OH-Schwingung im IR-Spektrum (1proz. Lösung in CCl_4) lag für die Carbinole 1a – e bei 3605 ± 5 , für die Silanole 7a – e bei $3685 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Tab. 4. Übergänge in den Massenspektren der Carbinole 1, Chlorsilane 6 und Silanole 7

Metastabiler Peak	Übergang	Verbindung
41.81	(89 – $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 63$)	7b, 7d
42.77	(87 – $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 61$)	7e
43.62	(91 – $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 63$)	7b
44.00	($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7 \rightarrow 89$)	7b
46.43	(91 – $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 65$)	6b, 6e, 7b
51.61	($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \rightarrow 92$)	1b
58.33/60.19	(107/109 – $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 79/81$)	6b
59.44/61.32	(105/107 – $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 79/81$)	6e
107.26	(160 – $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 131$)	1d
113.75	(165 – $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 137$)	7b, 7c, 7d
123.48	(175 – $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 147$)	5e
127.38	(179 – $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 151$)	7d
131.28/133.24	(183/185 – $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 155/157$)	6b, 6c, 6d
133.39	(162 – $\text{CH}_3 \rightarrow 147$)	7c
140.39	($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 165$)	7d
144.25/146.21	($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 169/171$)	6b
145.80	($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} \rightarrow 162$)	7c
151.25	($\text{M}^+ - \text{CH}_3 \rightarrow 165$)	7c
169.14/171.13	($\text{M}^+ - \text{CH}_3 \rightarrow 183/185$)	6c

Geruchsvergleiche innerhalb der Carbinole 1 sowie zwischen Carbinolen 1 und Silanolen 7

Die Carbinole 1a – e weisen gemeinsame Geruchsmerkmale auf, unter denen die blumige Note, wie sie am ausgeprägtesten in Linalool (3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol; Maiglöckchengeruch = M) auftritt, die vorherrschende ist. Drei weitere Geruchselemente sind schwächer vertreten: eine gummiartige Note (= G), die für viele Carbinole mit einer Phenylgruppe typisch ist, eine rettichartig-erdige Note (= H), typisch für

Hyazinthendüfte (besonders stark in Methyl(2-phenylethyl)ether), und eine rosenartige Note (= R). Es ergeben sich für die Carbinole **1** folgende Einstufungen:



Ein Vergleich der Carbinole **1** mit den analogen Silanolen **7** läßt nur geringe Unterschiede in der Geruchsnote und keine signifikanten Unterschiede in der Geruchsstärke erkennen. Allgemein weisen die Silanole etwas betontere G- und H-Noten, dafür weniger ausgeprägte M- und R-Noten auf.

Im einzelnen wurde bei direktem Vergleich festgestellt:

Benzyl(dimethyl)carbinol/silanol: Ähnlichkeit sehr groß. Geruchsintensität etwa gleich. G in **7a** > **1a**; **7a** etwas weniger „süß“. Bei einem Test, an dem etwa 100 Personen teilnahmen, vermochten rund zwei Drittel Unterschiede zwischen beiden Verbindungen wahrzunehmen, von diesen empfanden erneut zwei Drittel **7a** angenehmer als **1a**.

Benzylethylmethylcarbinol/silanol: Die Geruchsunterschiede sind etwas größer als im Fall **1a/7a**. H ist in **7b** deutlich, G schwächer betont als in **1b**. Eine leichte Sellerienote in **1b** dürfte einer Verunreinigung des Testmaterials zuzuschreiben sein.

Dimethyl(2-phenylethyl)carbinol/silanol: **1c** und **7c** sehr ähnlich; G und H in **7c** stärker, M und R schwächer als in **1c**.

Ethylmethyl(2-phenylethyl)carbinol/silanol: **1d** und **7d** sehr ähnlich; Geruchsstärke **7d** > **1d**. H ist in **7d** deutlich stärker, M und R etwas schwächer als in **1d**. Die süße Note nimmt in **7d** ab, dafür tritt eine holzige Nuance auf.

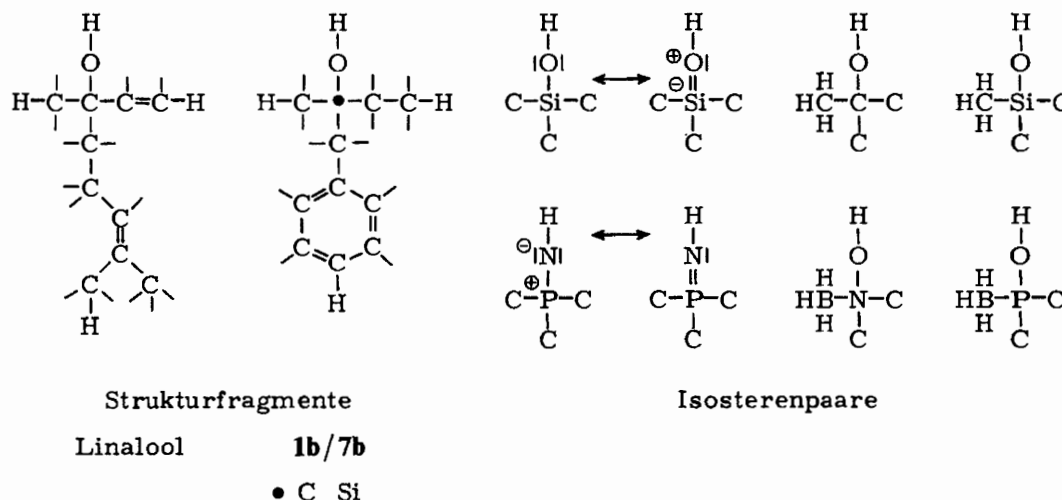
Methyl(2-phenylethyl)vinylcarbinol/silanol: Allgemein große Ähnlichkeit. **1e** etwas geruchsin intensiver als **7e**, R in **1e**, M in **7e** deutlich stärker, H in beiden etwa gleich. **7e** ist etwas „grüner“ (blattartiger) und weniger süß als **1e**.

Diskussion

Die Molekeln **1a** – **e** und **7a** – **e** besitzen eine angenähert kreuzförmige Struktur mit länger gestreckter Achse ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{EtOH}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{EtOH}$) und kürzeren „Querbalken“ (CH_3 , $\text{CH}=\text{CH}_2$, CH_2CH_3). Sie vermögen offensichtlich Rezeptorstellen in den Riechzellen zu besetzen, die die Sinneswahrnehmungen M, G, H und R hervorrufen. Durch Sila-Substitution wird die Molekelgestalt wenig geändert, die tetraedrische Umgebung um das zentrale Atom bleibt erhalten. Die Streckung des Duftstoffmoleküls durch C/Si-Austausch – z. B. von **1b** zu **7b** – ist geringer als bei Einschlebung einer CH_2 -Gruppe – z. B. von **1b** zu **1d** (Benzyl \rightarrow 2-Phenylethyl)⁵. Die Änderung des $\text{Et}-\text{O}-\text{H}$ -Winkels (mit $\text{COH} \approx 110^\circ$, $\text{SiOH} \approx 140^\circ$) scheint ebenfalls so gut wie keinen erkennbaren Einfluß auf die Duftnote zu haben. Größe und Gestalt von Duftstoffmolekeln mit blumiger Note sind offensichtlich in größerem Umfang ohne Verlust oder Änderung der Riechwirkung variierbar, als sie durch Sila-Substitution bewirkt werden können.

Neben der Molekelgestalt sind funktionelle Gruppen für das Zustandekommen eines olfaktorischen Reizes verantwortlich zu machen. Bei Molekeln mit blumiger Note (M, H, R) müssen dafür augenscheinlich ein acides Wasserstoffatom mit Fähigkeit zum Aufbau einer Wasserstoffbindung sowie eine π -Bindung im Abstand von 3–4 C-Ein-

heiten zum zentralen Atom vorhanden sein. So macht sich der Ersatz von OH durch OCH₃ in **1a** wie **7a** durch einen völligen Umschlag der Geruchsnote von blumig zu minzig^{2b)} bemerkbar. Wir hatten – vergeblich – gehofft, daß die wesentlich höhere H-Acidität in den Silanolen **7** gegenüber den Carbinolen **1** ebenfalls stärkere Veränderungen des Duftspektrums hervorrufen könnte.



Weitere Möglichkeiten zur Deutung der Duftwahrnehmung wären die Ausbildung von Acceptor (Duftstoff)-Rezeptor (Riehzelle)-Wechselwirkungen über freie Elektronenpaare im Duftstoffmolekül mit Wasserstoffbindung vom Rezeptor aus, oder aber auch Wechselwirkungen über polare, schwach-ionische Zentren. Ob und wie weit diese eine Rolle spielen, wird zur Zeit durch Ersatz der COH/SiOH-Brückenkopfeinheiten gegen PN, NB und PB-Isostere geprüft.

Unser Dank gilt dem *Land Niedersachsen* wie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln, der *BAYER Aktiengesellschaft*, Leverkusen, für die Bereitstellung einfacher Chlorsilane.

Experimenteller Teil⁶⁾

Für die Darstellung der seit langem bekannten Carbinole **1a** – **d** lehnten wir uns⁶⁾ an eine allgemeine Vorschrift zur Präparation tertiärer Alkohole an⁷⁾. **1e** ist dagegen nur einmal kurz im Rahmen eines Geruchstestes erwähnt worden³⁾; alle weiteren Angaben fehlen.

3-Methyl-5-phenyl-1-penten-3-ol (1e): Man tropft 3.0 g (0.020 mol) Brombenzol zu 28.6 g (1.18 mol) mit Iod aktiviertem Mg in 470 ml absol. THF, leitet nach Anspringen der Reaktion unter Rühren bei ca. 30 °C 6 h Vinylchlorid ein, wobei der Rückflußkühler auf –25 °C gekühlt bleibt, tropft dann zu der Grignardlösung (10 g Mg hatten sich nicht umgesetzt) bei 5–10 °C 83 g (0.59 mol) 4-Phenyl-2-butanon in 135 ml THF und rührt 3 d bei Raumtemp. weiter. Danach wird mit soviel gesätt. NH₄Cl-Lösung versetzt, daß sich die ausgefallenen Salze auflösen, die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige mehrfach ausgeethert. Nach Waschen der vereinigten Extrakte mit gesätt. NaCl-Lösung bis zur Neutralisation, Trocknen der org. Phase mit Na₂SO₄, Abziehen des Lösungsmittels und Destillation über eine Vigreux-Kolonnen erhält man 84 g (81 %) **1e**.

Sdp. 80–81 °C/0.5 Torr, n_D^{20} 1.5213, d_4^{20} 0.9712. – $^1\text{H-NMR}$ siehe Tab. 2, Massenspektrum Tab. 3.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 MR_E 265.4 MR_L 55.33
Gef. C 81.80 H 9.19 MR_E 268.1 MR_L 55.29

*Dichlorethylmethylsilan (4b)*⁸⁾: Man gibt zu 54.7 g (2.25 mol) Mg in 80 ml wasserfreiem Diethylether 4.0 g (0.025 mol) Ethyliodid und tropft nach Anspringen der Reaktion 142 g (2.2 mol) Ethylchlorid in 900 ml Ether so schnell hinzu, daß die Lösung stark siedet, wobei der Rückflußkühler über einen Kryostaten auf –5 °C eingestellt wird. Danach rührt man 4 h unter Rückfluß und 16 h bei Raumtemp. weiter. Diese Lösung wird innerhalb 3 h bei 0–5 °C unter starkem Rühren zu 336.4 g (2.25 mol) Trichlormethylsilan in 1000 ml Ether getropft. Man rührt noch 16 h bei Raumtemp., 5 h unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert, wäscht den Niederschlag aus Mg-Salzen dreimal mit je 100 ml Petrolether (50–70 °C) (= PE), destilliert aus den vereinigten organischen Phasen das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand noch einmal mit 500 ml PE auf, filtriert nachgefallene Mg-Salze über eine 1 cm dicke Schicht von Natriumsulfat, destilliert den PE erneut ab und fraktioniert den Rückstand über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 172 g (55%), Sdp. 98–103 °C (Lit.⁹⁾ 100 °C/744 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Tab. 2.

Benzylchlordimethylsilan (6a): Eine durch schnelles Zutropfen unter Rühren von 88.6 g (0.70 mol) Benzylchlorid in 150 ml Ether zu 17.0 g (0.70 mol) mit Iod aktivierten Mg-Spänen in 70 ml Ether und einstdg. Nachrühren unter Rückfluß bereitete Grignardlösung wird mit 200 ml Ether verdünnt und bei 0–5 °C zu einer Lösung von 180 g (1.4 mol) Dichlordimethylsilan in 500 ml Ether getropft. Nach ähnlicher Aufarbeitung wie bei **4b** erhält man 93.5 g (72%) **6a**. Sdp. 86–88 °C/10 Torr, n_D^{20} 1.5118, d_4^{20} 1.0119 (Lit.¹⁰⁾ 72–73 °C/7 Torr, 1.5090, 1.0159). – $^1\text{H-NMR}$ siehe Tab. 2, Massenspektrum Tab. 3.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClSi}$ (184.7) Ber. C 58.51 H 7.09 Cl 19.19 MR_E 276.5 MR_L 54.06
Gef. C 58.36 H 7.21 Cl 18.88 MR_E 279.3 MR_L 54.77

Benzylchlorethylmethylsilan (6b): Analog **6a** aus der mit 110 ml Ether verdünnten Benzylmagnesiumchloridlösung und 150 g (1.05 mol) **4b** in 400 ml Ether. Ausb. 92 g (66%), Sdp. 74–75 °C/1.8 Torr, n_D^{20} 1.5122, d_4^{20} 1.0065. – $^1\text{H-NMR}$ siehe Tab. 2, Massenspektrum Tab. 3, 4.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClSi}$ (198.8) Ber. C 60.43 H 7.61 Cl 17.84 MR_E 297.1 MR_L 58.57
Gef. C 61.15 H 7.64 Cl 17.49 MR_E 300.6 MR_L 59.28

Chlordimethyl(2-phenylethyl)silan (6c): Analog **6a**, nur mit 98.5 g (0.70 mol) 2-Phenylethylchlorid unter Verdünnung mit 120 ml Ether. Ausb. 69 g (50%), Sdp. 94 °C/4 Torr, n_D^{20} 1.5039, d_4^{20} 0.9956 (Lit.¹¹⁾ 233–235 °C, 1.5053, 0.9998). – $^1\text{H-NMR}$ siehe Tab. 2, Massenspektrum Tab. 3, 4.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClSi}$ (198.8) Ber. C 60.43 H 7.61 Cl 17.84 Si 14.13 MR_E 297.1 MR_L 58.70
Gef. C 60.55 H 7.64 Cl 16.81 Si 14.44 MR_E 298.9 MR_L 59.11

Chlorethylmethyl(2-phenylethyl)silan (6d): Eine analog **6c** durchgeführte Reaktion mit 150 g (1.05 mol) **4d** ergab nur 18.3 g (12%) **6d**. Tropfte man jedoch nach Zugabe des 2-Phenylethylmagnesiumchlorids 100 ml THF in kleineren Portionen hinzu, so fielen nunmehr größere Mg-Salzmengen aus, und die Ausbeute stieg auf 60 g (40%). Sdp. 83 °C/1 Torr, n_D^{20} 1.5044, d_4^{20} 0.9875. – $^1\text{H-NMR}$ siehe Tab. 2, Massenspektrum Tab. 3, 4.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClSi}$ (212.8) Ber. C 62.09 H 8.05 MR_E 317.7 MR_L 63.21
Gef. C 63.14 H 8.25 MR_E 320.1 MR_L 63.85

Chlormethyl(2-phenylethyl)vinylsilan (6e): Analog **6c** mit 217.4 g (1.42 mol) Dichlormethylvinylsilan. Ausb. 72 g (48%) **6e**, daneben 15 g **5e**. Sdp. 102°C/3 Torr, n_D^{20} 1.5155, d_4^{20} 1.0069. – ¹H-NMR siehe Tab. 2, Massenspektrum Tab. 3, 4.

$C_{11}H_{15}ClSi$ (210.8) Ber. C 62.68 H 7.17 Cl 16.82 Si 13.32 MR_E 316.5 MR_L 62.85
Gef. C 62.39 H 7.39 Cl 16.30 Si 12.63 MR_E 319.4 MR_L 63.18

Methylbis(2-phenylethyl)vinylsilan (5e): Als Nebenprodukt bei der Darstellung von **6e**. Sdp. 120–124°C/0.01 Torr, n_D^{20} 1.5448, d_4^{20} 0.9636. – ¹H-NMR siehe Tab. 2, Massenspektrum Tab. 3, 4.

$C_{19}H_{24}Si$ (280.5) Ber. C 81.36 H 8.62 Si 10.01 MR_E 428.8 MR_L 92.18
Gef. C 80.00 H 8.67 Si 10.01 MR_E 433.3 MR_L 92.00

Darstellung der Silanole 7: Man tropft zu Natronlauge bei 0°C unter Rühren das in Ether gelöste Chlorsilan **6**, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige zweimal mit Ether, wäscht die vereinigten Extrakte zuerst mit gesätt. NaCl-Lösung, dann mit Wasser, und trocknet über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das Rohprodukt fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Ansatzgrößen und Ausbeuten siehe Tab. 5, weitere Daten in Tab. 1–4, Analysen in Tab. 6.

Tab. 5. Zur Darstellung der Silanole 7

	Nr.	Chlorsilan		Ether		NaOH		H ₂ O		Zeit min	Ausb.	
		g	mmol	ml	g	mmol	ml	g	%			
7a	6a	46.0	250	150	10.2	250	250	10	32.8	79		
	6a	9.0	50	30	2.0	50	50	20	2.0	24 ^{a)}		
7b	6b	3.98	20	40	0.8	20	100	5	2.35	65		
	6b	3.98	20	40	0	0	40	30	2.95	82 ^{b)}		
7c	6c	39.7	200	120	8.1	200	200	13	28.0	78		
7d	6d	4.26	20	40	0	0	40	30	3.25	88 ^{b)}		
7e	6e	42.1	200	120	8.1	200	200	6	34.1	89		

a) Inverse Reaktionsführung (Zutropfen der Natronlauge); daneben 4.0 g (50%) Disiloxan. –
b) Bei 20°C.

Tab. 6. Elementaranalysen und Molrefraktionen der Silanole 7

-silanol	Summenformel	Analysen			
		Molmasse ^{a)}	C	H	MR_E MR_L
Benzoldimethyl- (7a)	$C_9H_{14}OSi$	Ber. 166.3	65.00	8.49	
		Gef. 166	65.48	8.47	
Benzylethylmethyl- (7b)	$C_{10}H_{16}OSi$	Ber. 180.3	66.61	8.94	267.4 54.96
		Gef. 180	66.81	9.00	273.5 55.68
Dimethyl(2-phenylethyl)- (7c)	$C_{10}H_{16}OSi$	Ber. 180.3	66.61	8.94	267.4 55.09
		Gef. 180	66.16	8.99	271.9 55.26
Ethylmethyl(2-phenylethyl)- (7d)	$C_{11}H_{18}OSi$	Ber. 194.3	67.98	9.36	287.9 59.60
		Gef. 194	67.37	9.36	293.4 60.06
Methyl(2-phenylethyl)vinyl- (7e)	$C_{11}H_{16}OSi$	Ber. 192.3	68.69	8.39	286.8 59.24
		Gef. 192	67.29	8.36	292.3 59.39

a) Molekülpeaks im Massenspektrum.

- 1) R. Tacke und U. Wannagat, *Top. Curr. Chem.* **84**, 1 (1979).
- 2) 2a) 2. Mitteil.: D. Wrobel und U. Wannagat, *Liebigs Ann. Chem.* (im Druck). – 2b) 3. Mitteil.: D. Wrobel, U. Wannagat und U. Harder, *Monatsh. Chem.* (im Druck); 4. Mitteil.: D. Wrobel und U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* (im Druck).
- 3) Im Rahmen eines Geruchtests; W. Sturm, *Parfüm. Kosm.* **55**, 351 (1974).
- 4) V. E. Lelikova, V. N. Knyazev, E. G. Vlasova und V. A. Drozdov, *Zh. Anal. Khim.* **30**, 793 (1975) [*Chem. Abstr.* **83**, 125864e (1975)].
- 5) $\Delta\text{SiC} - \text{CC} = 34$ pm, $\Delta\text{SiO} - \text{CO} = 21$ pm, $\Delta\text{CCC} - \text{CC} = 154$ pm. Unter Berücksichtigung des Tetraederwinkels beträgt die Molekülstreckung durch Si/C-Austausch 40 pm, durch C-Einschub 125 pm.
- 6) Einzelheiten siehe Diplomarbeit (1979) bzw. Dissertation (1981) D. Wrobel, Techn. Univ. Braunschweig.
- 7) Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- 8) Die bei V. F. Mironov und V. V. Nepomnina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1959**, 1231 [*Chem. Abstr.* **54**, 1268e (1960)], beschriebene Darstellung mit Ethylmagnesiumbromid wurde wegen der Möglichkeit eines Cl/Br-Austausches am Si-Atom nicht verwandt.
- 9) A. J. Barry, C. DePree, J. W. Gilkey und D. E. Hock, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2916 (1947).
- 10) K. A. Andrianov, W. A. Odinets und A. A. Zhdanov, *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 1499 (1959) [*Chem. Abstr.* **54**, 8685f (1960)].
- 11) K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov und V. A. Odinets, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 1126 (1962) [*Chem. Abstr.* **58**, 1484a (1963)].

[341/81]