

JOM 22957

Sila-Riechstoffe und Riechstoffsostere

XII *. Geruchsvergleiche homologer Organoelementverbindungen der vierten Hauptgruppe (C, Si, Ge, Sn)

Ulrich Wannagat und Volker Damrath

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig (Deutschland)

Volker Huch und Michael Veith

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlands, Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken (Deutschland)

Ulrich Harder

Haarmann & Reimer GmbH, W-3450 Holzminden (Deutschland)

(Eingegangen den 24. März 1992)

Abstract

Homologous compounds of the linalool type $R(\text{CH}_3)_2\text{El}-\text{OH}$ (with $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$) as well as their derivatives $R(\text{CH}_3)_2\text{El}-\text{OCH}_3$ and $[\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{El}]_2\text{O}$ show, in dependence of $\text{El} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ and Sn partly similar, but sometimes very different characteristics of odor. Unexpected are high qualities of fragrance with $\text{El} = \text{Ge}$, whereas derivatives with $\text{El} = \text{Sn}$ remain scentless, obviously owing to polymerization. Noteworthy are the strong differences of odor in the system $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{El}(\text{CH}_3)_3$ from C via Si and Ge up to Sn , standing fully contrary to the postulation of Amoore whereupon smell qualities are only controlled by size and shape of molecules.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (A1Sn) crystallizes as poly- μ -hydroxo-benzyldimethyltin with an one dimensional $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$ chain ($\text{Sn}-\text{O}$ 2.17(9) and 2.29(9) Å) in the monoclinic space group $C2$ ($a = 12.696(4)$, $b = 4.181(2)$, $c = 10.626(3)$ Å and $\beta = 106.8(3)^\circ$).

Zusammenfassung

Homologe Verbindungen des Linalool-Typs $R(\text{CH}_3)_2\text{El}-\text{OH}$ (mit $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$) sowie deren Derivate $R(\text{CH}_3)_2\text{El}-\text{OCH}_3$ und $[\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{El}]_2\text{O}$ zeigen in Abhängigkeit von $\text{El} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ und Sn teilweise ähnliche, bisweilen aber auch sehr verschiedene Geruchsmerkmale. Überraschend sind hohe Duftqualitäten bei $\text{El} = \text{Ge}$, während Derivate mit $\text{El} = \text{Sn}$ geruchlos bleiben, offensichtlich infolge Polymerisation. Auffallend unterscheidlich sind die Duftnoten in der Substanzklasse $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{El}(\text{CH}_3)_3$ von $\text{El} = \text{C}$ über Si und Ge bis hin zu Sn und in striktem Gegensatz zu den Thesen von Amoore, nach denen nur Größe und Gestalt von Molekülen deren Duftigenschaften kontrollieren.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (A1Sn) kristallisiert als Poly- μ -hydroxo-benzyldimethylzinn mit einer eindimensionalen $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$ Kette ($\text{Sn}-\text{O}$ 2.17(9) und 2.29(9) Å im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2$ ($a = 12.696(4)$, $b = 4.181(2)$, $c = 10.628(3)$ Å und $\beta = 106.8(3)^\circ$).

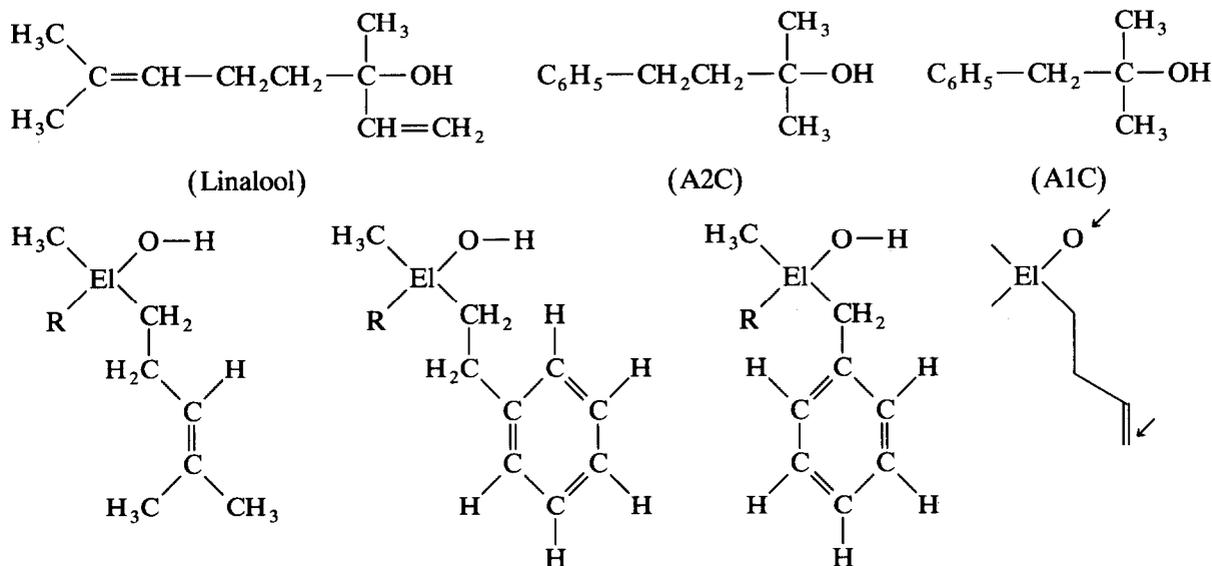
1. Einleitung

Eine der Geruchstheorien, die in den letzten drei Jahrzehnten weitgehende Beachtung gefunden haben,

ist das stereochemische Konzept von Amoore [2,3]. Im Bereich einiger "Grundgerüche" wie blumig, minzig, kampfrig, ätherisch, moschusartig sollte danach der jeweilige Duftcharakter vornehmlich durch Größe und Gestalt (Form, Silhouette) betreffender Moleküle, nicht aber so sehr durch chemisch-funktionelle Gruppen bedingt sein.

Correspondence to: Dr. U. Wannagat.

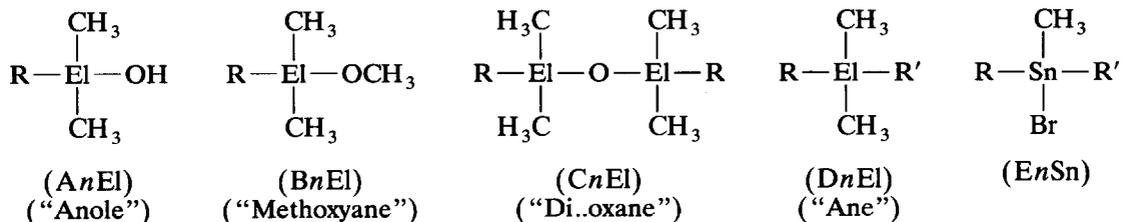
* XI. Mitteilung siehe Lit. [1].



Schema 1. Vermuteter funktioneller Einfluß (↙) bei Verbindungen des Linalool-Typs.

Wir haben diese Aussagen zu überprüfen gesucht, indem wir verschiedentlich ein charakteristisches C-Atom durch ein Si-Atom ersetzen [4–7]. In der vorliegenden Arbeit soll dieser Bereich über Silicium hinaus auf Germanium und Zinn als homologe Elemente des Kohlenstoffs ausgedehnt werden, wobei blumige Duftstoffe vom Typ des Linalools $\text{RR}'(\text{CH}_3)\text{C}-\text{OH}$ (vgl. Schema 1) als Vergleichsmuster dienen. Es war bekannt, daß hierin die maiglöckchenartige Hauptnote

bei Variation von R (mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CHCH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_3$) wie andererseits von R' (mit $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$) weitgehend erhalten bleibt. Der Ersatz des zentralen C (mit einem kovalenten Einfachbindungsradius $r_{\text{C}} = 0.77 \text{ \AA}$) durch Si ($r_{\text{Si}} = 1.17 \text{ \AA}$), Ge ($r_{\text{Ge}} = 1.22 \text{ \AA}$) oder Sn ($r_{\text{Sn}} = 1.40 \text{ \AA}$) sollte eine deutlich geringere Änderung des Duftstoffmoleküls in Größe und Gestalt bedingen als etwa die Erweiterung um eine CH_2 -Einheit ($d = 1.54 \text{ \AA}$) wie



Für A bis D ist El stets C, Si, Ge, Sn

Für AnEl bis CnEl ist R bei $n = 1$ stets Benzyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$), bei $n = 2$ stets 2-Phenylethyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$) im Falle a ist ein $(\text{El})\text{CH}_3$ gegen ein $(\text{El})\text{C}_2\text{H}_5$ ersetzt

Für DnEl wie für EnSn gilt (mit Me = Methyl, Et = Ethyl, Bz = Benzyl, Pe = 2-Phenylethyl)

R	Bz	Bz	Bz	Bz	Pe	Pe
R'	Mc	Et	Bz	Pe	Me	Pe
n	1	2	3	4	5	6

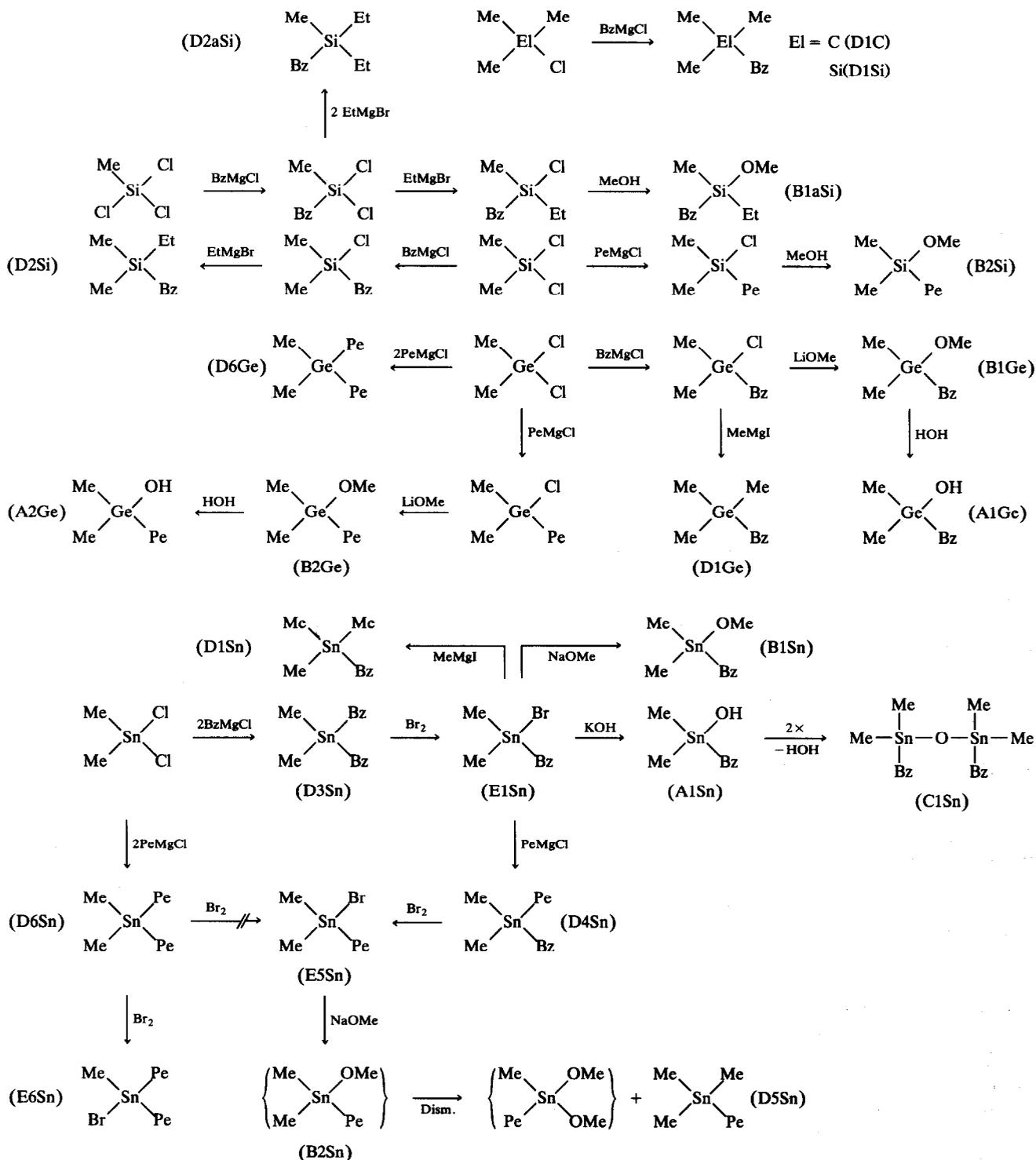
Beispiele: A1C = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$
 B2aGe = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ge}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OCH}_3$
 D4Sn = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Schema 2. Überblick und Kürzungsschlüssel für die abgehandelten homologen elementorganischen Verbindungen der 4. Hauptgruppe.

bei $R = \text{CH}_3$ durch CH_2CH_3 oder bei $R' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$. Andererseits sollte sich der Einfluß der Hauptgruppenhomologen Si, Ge und Sn in $\text{RR}'(\text{CH}_3)\text{El}-\text{OH}$ auf die benachbarte funktionelle

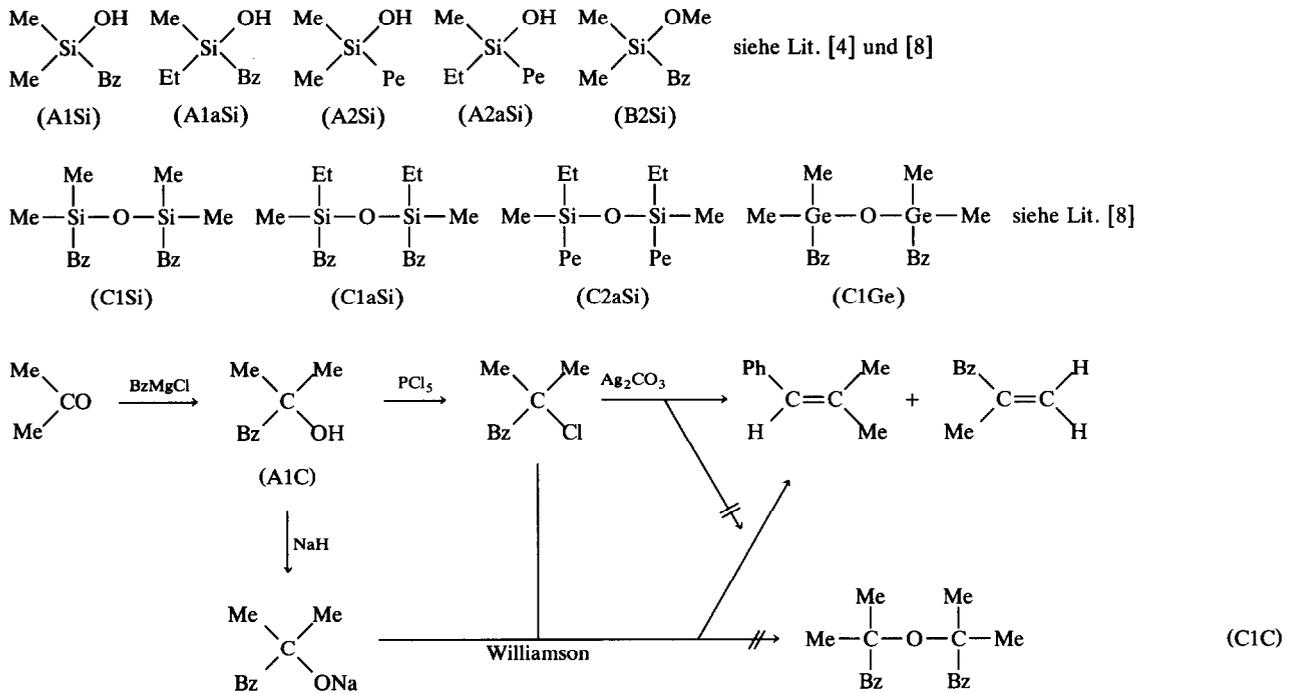
OH-Einheit verstärkt bemerkbar machen und somit beides eine Überprüfung des Amooore-Konzepts gestatten.

Im Verlaufe der Darstellung der Zielverbindungen



(continued)

Schema 3. Zur Darstellung der homologen Verbindungen der Stoffklassen A bis E (Me = CH_3 , Et = CH_2CH_3 , Ph = C_6H_5 , Bz = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Pe = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$).



Scheme 3 (continued).

fielen Stoffklassen an, die sich gleichfalls durch—in der Regel schwächer ausgeprägte—Gerüche einzelner Individuen bemerkbar machten. Sie wurden daher in die vergleichenden Untersuchungen mit einbezogen.

Wegen der empfindlicheren olefinischen Substituenten beschränkten wir uns, nachdem das Si-Analogon des Linalools schon früher untersucht worden war [5], auf die Homologen mit Benzyl- und 2-Phenylethylgruppen.

2. Überblick und Nomenklatur

Im Einzelnen wurden die fünf in Schema 2 aufgeführten Substanzklassen A bis E für unsere vergleichenden Untersuchungen herangezogen.

Trotz völlig homologer Struktur werden in der Regel leider weitgehend verschiedene Nomenklaturen vorgeschrieben: so in $RR'(CH_3)El-OH$ von längerketigen Olen oder auch Carbinolen ($El = C$) über Silanole ($El = Si$), Hydroxygermane ($El = Ge$) bis hin zu Zinnhydroxiden ($El = Sn$) oder in $RR'(CH_3)El-O-El(CH_3)R'R$ von ...ethern ($R = C$) über ...oxane ($El = Si, Ge$) bis zu ...oxiden ($R = Sn$). Wir werden im experimentellen Teil die offizielle Nomenklatur verwenden, im Text jedoch im Falle der Homologen innerhalb einer Substanzklasse von "Anolen" bei $AnEl$, von "Methoxyanen" bei $BnEl$, von "Di-...oxanen" bei $CnEl$ und von "Anen" bei $DnEl$ sprechen, um die Verwirrung und Unübersichtlichkeit nicht zu groß werden zu lassen.

3. Darstellung

Die Darstellung der homologen Verbindungen der Stoffklassen A bis E erfolgte im Falle von $El = Si, Ge$ und Sn nach bekannten Prinzipien [9]; die entsprechenden C-Derivate waren schon lange bekannt. Von Cl-reichen Startverbindungen ausgehend wurden die organischen Substituenten mit Hilfe magnesiumorganischer Reagentien eingeführt. Erschöpfende Umsetzung führte zu den vielfach organylsubstituierten "Anen" D. Sie wurden zu Geruchsvergleichen gezielt dargestellt, bildeten sich jedoch auch als Nebenprodukte bei Versuchen zur Teilsubstituierung der Cl-reichen Ausgangs- und Zwischenverbindungen.

Im Falle des Zinns ließ sich eine funktionelle ... $SnBr$ -Einheit auch durch Umsetzung einer Organozinngruppe mit Brom gemäß ... $SnR + Br_2 \rightarrow RBr + ...SnBr$ (E) erhalten. Dabei wurde bei verschiedenem R bevorzugt bz vor me, me vor pe ausgetauscht. Einige der zum Duftvergleich herangezogenen Si- und Ge-Derivate waren von uns schon früher beschrieben worden [4,8]. Die hier erstmalig erwähnten Verbindungen entstanden auf den Wegen des Schema 3.

Die "Anole" A ($El = Si, Ge, Sn$) konnten aus ... $ElCl$ -Vorstufen durch einfache Hydrolyse ... $ElCl + HOH \rightarrow HCl + ...ElOH$ ($El = Si, Ge$) oder mit wäßrigen Alkalilaugen im Falle ... $SnBr + OH^- \rightarrow Br^- + ...SnOH$ gewonnen werden. Ihre Kondensationsneigung $2 ...ElOH \rightarrow HOH + ...El-O-El...$ (C) war im Falle $El = Si$ groß, im Falle $El = Ge$ beherrschend.

So gelang es nicht, die Verbindungen $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{GeOH}$ (A1Ge) (Bz = Benzyl) oder $(\text{Pe})\text{Me}_2\text{GeOH}$ (A2Ge) (Pe = Phenylethyl) in reiner Form zu isolieren. Sie wurden daher für die Geruchsanalyse direkt durch Schwenken eines Geruchstreifens mit RMe_2GeCl in feuchter Atmosphäre erzeugt.

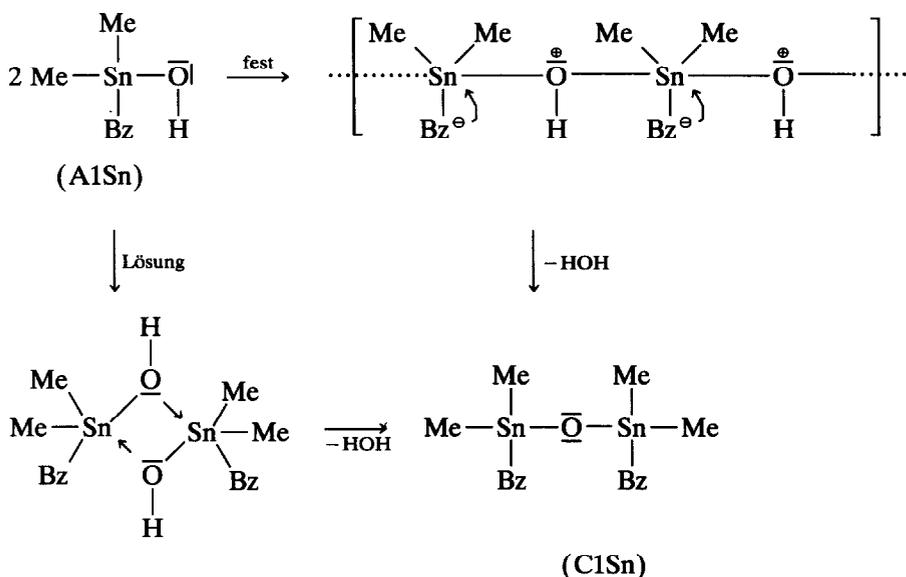
Die "Di...oxane" $\text{RMe}_2\text{El-O-ElMe}_2\text{R}$ (C) standen als Kondensationsprodukte bisweilen im Gleichgewicht mit den "Anolen" A. Sie wurden, in reiner Form vorliegend, durch Feuchtigkeit im Falle $\text{El} = \text{Si}$ teilweise, bei $\text{El} = \text{Sn}$ sehr rasch, bei $\text{El} = \text{Ge}$ nicht mehr in die "Anole" A zurückgeführt, so daß z.B. im Falle $\text{E} = \text{Si}$ das Di...oxan $\text{RMe}_2\text{Si-O-SiMe}_2\text{R}$ deutlich Duftnoten des $\text{RMe}_2\text{Si-OH}$ (infolge Hydrolyse an der feuchten Nasenschleimhaut) aufwies.

Da im Falle des Zinns sich BzMe_2SnOH und $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOSnMe}_2(\text{Bz})$ kaum in ihren elementaranalytischen Werten unterscheiden (A1Sn: C, 42.1; H, 5.5; Sn, 46.2; C1Sn: C, 43.6; H, 5.3; Sn, 47.9%) und das durch alkalische Hydrolyse von $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnBr}$ entstandene Produkt im Massenspektrum wesentlich höhere m/z -Fragmente als das M^+ für A1Sn aufwies, auch dessen kryoskopischen Werte eher in der Größenordnung eines Dimeren lagen, nahmen wir anfangs an, daß eine Kondensation des primär entstehenden $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOH}$ (A1Sn) zu C1Sn ähnlich rasch wie bei $\text{El} = \text{Ge}$ (A1Ge) verlaufen war. Erst eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß sich das $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOH}$ sofort unter Polymerisierung zu einem Poly- μ -hydroxo-benzoldimethyl-zinn(IV) stabilisiert hatte. Hieraus konnte dann mit wasserentziehenden

Mitteln das "Di...oxan" C1Sn erhalten werden (vgl. Schema 4).

Im Falle $\text{El} = \text{C}$ ließ sich ein "Di...oxan" C1C nicht synthetisieren. Als bitertiärer Ether zerfiel das erhoffte Produkt schon während der Darstellungsversuche unter Halogenwasserstoffeliminierung und Bildung eines Gemisches von 2-Methyl-1-phenyl-propen und 2-Benzyl-propen (siehe auch Schema 3).

Problemlos war die Darstellung der "Methoxy...ane" $\text{RMe}_2\text{El-OCH}_3$ (B) für $\text{El} = \text{Si}$ und Ge. Erschien für $\text{El} = \text{Si}$ eine Umsetzung $\dots\text{SiCl} + \text{CH}_3\text{OH}/\text{Et}_3\text{N} \rightarrow \dots\text{SiOCH}_3 + [\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ hinreichend, so war für $\text{El} = \text{Ge}$ die Heranziehung eines Alkoholates günstiger: $\dots\text{GeCl} + \text{LiOCH}_3 \rightarrow \dots\text{GeOCH}_3 + \text{LiCl}$. Analog gelang, wenngleich unter Schwierigkeiten, die Darstellung eines Methoxystannans mit $\text{R} = \text{Benzyl}$: $\dots\text{SnCl} + \text{NaOCH}_3 \rightarrow \dots\text{SnOCH}_3 + \text{NaCl}$. Mit $\text{R} = 2$ -Phenylethyl jedoch blieben alle Versuche zur Reinisolierung eines $(\text{Pe})\text{Me}_2\text{SnOCH}_3$ (B2Sn) vergeblich. Eine Destillation im Feinvakuum erbrachte lediglich PeSnMe_3 ; das daneben durch Dismutation gebildete $\text{Pe}(\text{Me})\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ zersetzte sich weiter (vgl. Schema 3) zu einem nicht mehr destillierbaren gelben Öl undefinierbarer Zusammensetzung. Ähnliche Verhältnisse waren bei Syntheseversuchen eines Trimethylmethoxystannans Me_3SnOMe [10] beobachtet worden. Die Unbeständigkeit von B1Sn und B2Sn gegenüber dem relativ stabilen Et_3SnOMe [11] dürfte auf die erhöhte Tendenz zu anionischer Wanderung der längerkettigen Benzyl- und Phenethylgruppen zurückzuführen sein.



Schema 4. Über die Zusammenhänge im System $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOH}/[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{Sn}]_2\text{O}$.

B1Si und B1Ge werden leicht hydrolysiert; das feste B1Sn zerfließt an der Luft unter Zersetzung.

4. Eigenschaften und Strukturaufklärung

Alle hier dargestellten Verbindungen sind farblos und ganz überwiegend—im Vakuum—destillierbare Flüssigkeiten. Ihre Mischbarkeit mit gebräuchlichen Lösungsmitteln ist aus dem Text des experimentellen Teils zu ersehen. Kondensationsneigung und Hydrolyseverhalten werden im Kapitel Darstellung, ihre Duftigenschaften im Kapitel Geruchsbeurteilung besprochen.

Die Bestätigung der Konstitution erfolgte durch Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Massenspektren, bei A1Sn und C1Sn auch durch IR-Spektroskopie. Hier findet sich für das feste $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOH}$ in Nujolverreibung eine scharfe Bande bei 3580 cm^{-1} für $\nu(\text{OH})$, die gegen eine Koordination über Wasserstoffbrücken spricht. Diese scharfe Bande ist in CCl_4 -Lösung nach 3650 cm^{-1} hin verschoben. Das Vorliegen eines Dimeren in Lösungen wird auch durch eine kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol erhärtet (Schema 4).

In den Massenspektren entsprachen die beobachteten Isotopenmuster im Falle der Ge- und Sn-Verbindungen jeweils den berechneten Werten. In den Verbindungen mit Benzylgruppen ist das Tropyliumion C_7H_7^+ oder aber der $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$ -Peak in der Regel Basispeak. Das Auftreten der $[\text{M} - \text{R}]^+$, $[\text{M} - \text{R}']^+$, $[\text{M} - \text{Br}]^+$ bzw. $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$ -Peaks neben M^+ darf als Strukturbestätigung gelten. Bei den zinnorganischen Verbindungen finden sich vielfach kleinere, noch Sn enthaltende Bruchstücke.

Da sich $[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOH}]_2$ (A1Sn₂) und $[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{Sn}]_2\text{O}$ (C1Sn) nur durch die Differenz eines HOH unterscheiden, sind die Massenspektren beider Substanzen ähnlich, aber doch sichtbar—vor allem in den Intensitäten der Fragmente—voneinander abgegrenzt. So fehlt das in C1Sn intensiv vertretene Fragment $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnO}^+$ bei A1Sn völlig, andererseits liegt ein Fragment $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOSnMe}_2\text{O}^+$ nur bei A1Sn, nicht aber bei C1Sn vor (vgl. Tabelle 1).

Das Verhalten des $(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOH}$ gleicht sehr dem des Me_3SnOH , für das im gelösten Zustand (0.6% in CCl_4) ein Dimeres, im festen Zustand ein Polymeres, beidemal bedingt durch $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ -Koordination, abgeleitet wurde [12,13].

5. Röntgenographische Strukturbestimmung von Benzoldimethylstannanol (A1Sn)

Vom farblosen A1Sn konnten kleine Kristalle erhalten und der monoklinen Kristallklasse zugeordnet wer-

TABELLE 1. Massenspektren von Benzoldimethylstannanol (A1Sn) und von 1,3-Dibenzyl-1,1,3,3-tetramethyldistannoxan (C1Sn)

Fragment	<i>m/z</i> (A1Sn)	<i>m/z</i> (C1Sn)
$[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOSn}(\text{Bz})\text{Me}]^+$		481 (1) = $[\text{M} - \text{Me}]^+$
$[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOSn}(\text{Me})_2\text{O}]^+$	421 (3)	
$[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnOSn}(\text{Me})_2]^+$	405 (39)	405 (90) = $[\text{M} - \text{Bz}]^+$
$[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{Sn}_2\text{O}]^+$	375 (4)	375 (14)
$[\text{BzSn}_2\text{O}]^+$	345 (4)	345 (7)
$[\text{BzSn}_2]^+$	329 (40)	329 (10)
$[\text{Me}_3\text{Sn}_2\text{O}]^+$	299 (56)	299 (73)
$[\text{MeSn}_2\text{O}]^+$	269 (32)	269 (82)
$[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{SnO}]^+$		257 (45)
$[\text{Sn}_2\text{O}]^+$	254 (15)	
$[(\text{Bz})\text{Me}_2\text{Sn}]^+$	241 (58)	241 (85)
$[\text{BzSnO}]^+$	227 (20)	227 (66)
$[\text{BzSn}]^+$		211 (55)
$[\text{PhSn}]^+$		197 (42)
$[\text{Me}_3\text{Sn}]^+$	165 (81)	165 (67)
$[\text{MeSnO}]^+$		151 (47)
$[\text{MeSn}]^+$	135 (77)	
$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$	91 (100)	91 (100)

alle Sn_1 - und Sn_2 -Isotopenmuster unter Angabe des Hauptisotops

den (Tabelle 2). Auf den photographischen Röntgenbeugungsaufnahmen sind nur Reflexe für hkl mit $h + k = 2n$ vorhanden, so daß auf den ersten Blick die Raumgruppen $C2$ oder Cm in Frage kommen. Hiervon konnte Cm bei der Strukturverfeinerung ausgeschlossen werden. Setzt man die Filme den gebeugten Strahlen über einen langen Zeitraum aus, so findet man zusätzliche, äußerst schwache Reflexe zwischen den Schichten, die eine Verdoppelung der b -Gitterkonstanten nötig machen. Es gelang wegen der schwachen Intensitäten nicht, diese Reflexe zu vermessen. Wir haben daher zunächst die Struktur in der Raumgruppe $C2$ gelöst, was naturgemäß zu einem Modell führt, das zwei überlagerte Strukturen besitzt (siehe Abb. 1 und Tabelle 3). Löst man diese Überlagerung durch Verdoppelung der Elementarzelle

TABELLE 2. Daten zur Kristall- und Strukturbestimmung an Benzoldimethylstannanol (A1Sn) = Poly- μ -hydroxy-benzoldimethylzinn^a

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OSn}$, 256.92, monoklin, Raumgruppe $C2 [P2_1]$

$a = 12.696(4)$, $b = 4.181(2)$ [$b' = 9.362(3)$], $c = 10.628(3)$ Å

$\beta = 106.8(3)^\circ$, $V = 540.1$ (1080.2) Å³, $Z = 2$ [4].

$D_x = 1.57\text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo K}_\alpha) = 14.8\text{ cm}^{-1}$

Vierkreisdiffraktometer (Stoe, Darmstadt, Mo K_α -Strahlung)

Graphitmonochromator, $\omega/2\theta = \text{scan}$, LP-Korrektur

Strukturbestimmung mittels Patterson (Schweratom) und Differenzfouriersynthesen

R -Wert: 0.0385 (unit weights), 533 Reflexe, 33 Parameter

^a Die in eckige Klammern gesetzten Angaben beziehen sich auf die doppelt so große Zelle (siehe Text).

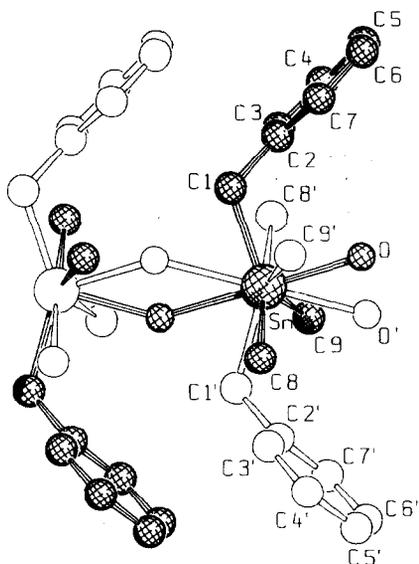


Abb. 1. Die "superpositionierte" Struktur in der Raumgruppe C_2 von Poly- μ -hydroxo-benzyl-dimethyl-zinn ($A1Sn$). (Das eine "Individuum" ist vom anderen durch die Schraffur unterschieden.)

und durch Aufhebung der Zentrierung auf, so kann man über eine Modellrechnung in $P2_1$ zeigen, daß in der Tat alle Reflexe mit ungeradem k (bei der größeren Zelle) äußerst schwache F_c -Werte besitzen. In Tab. 2 ist in Klammern die "richtige" Zelle geschrieben, die wir aber der fehlenden Reflexintensitäten wegen nicht zur Strukturlösung und Verfeinerung benutzt haben. In Tab. 2 sind die Ortskoordinaten und isotropen B -Werte angegeben. Nur dem Zinnatom wurden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. F_o/F_c -Werte sind hinterlegt [15]; zur Berechnung der Struktur (vgl. auch Tab. 2) wurde das SHELX-Programmsystem benutzt [16].

TABELLE 3. Die Ortskoordinaten und B -Werte ($\exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$) der Atome in der asymmetrischen Einheit von C_2 für Poly- μ -hydroxo-benzyl-dimethyl-zinn ($A1Sn$). Der B -Wert des Zinns wurde aus den U_{ij} -Werten ($U_{11} = 0.0284(5)$, $U_{22} = 0.0113(4)$, $U_{12} = 0.0$) nach Hamilton [14] berechnet. Alle Leichtatome besitzen einen Besetzungsfaktor von 0.5

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
Sn	0.0000(0)	0.2500(0)	0.0000(0)	2.01(5)
O	-0.046(1)	-0.23(5)	0.036(2)	3.7(4)
C(1)	0.033(2)	0.397(8)	-0.177(3)	3.2(5)
C(2)	-0.020(1)	0.180(5)	-0.296(2)	3.0(5)
C(3)	-0.133(1)	0.201(5)	-0.357(2)	4.0(6)
C(4)	-0.182(1)	0.003(5)	-0.464(2)	5.8(8)
C(5)	-0.118(1)	-0.216(5)	-0.509(2)	6.5(8)
C(6)	-0.006(1)	-0.237(5)	-0.447(2)	5.6(6)
C(7)	0.044(1)	-0.038(5)	-0.341(2)	3.9(6)
C(8)	0.124(2)	0.24(3)	0.186(2)	4.5(7)
C(9)	-0.169(3)	0.08(1)	-0.010(3)	3.5(6)

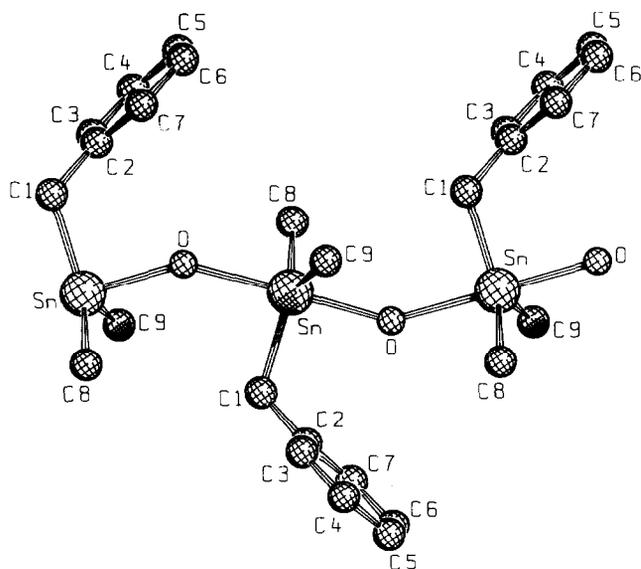


Abb. 2. Die "aufgelöste" Struktur von Poly- μ -hydroxo-benzyl-dimethyl-zinn ($A1Sn$) (vgl. Text).

In Abb. 2 ist die "Auflösung der Superposition", wie wir sie auch zur Modellrechnung der F_c -Werte in $P2_1$ benutzt haben, wiedergegeben. $A1Sn$ liegt damit im Kristall als eindimensionales Koordinationspolymeres, als Poly- μ -hydroxo-benzyl-dimethyl-zinn vor. Das Zinnatom befindet sich im Zentrum einer trigonalen Bipyramide mit Sauerstoffatomen in axialer und Kohlenstoffatomen in äquatorialer Stellung (vgl. Tab. 4). Der Winkel $O-Sn-O'$ kommt 180° sehr nahe; auch liegen die $O-Sn-C$ -Winkel fast ideal bei 90° . Die beiden $Sn-O$ -Abstände sind innerhalb der Standardabweichungen gleich; das an O gebundene H-Atom kann nicht lokalisiert werden. Der Winkel an den Sauerstoffatomen, der den Zickzackverlauf der Kette bestimmt, beträgt 138° . Die Struktur des Benzyl-dimethyl-zinnhydroxids $A1Sn$ gleicht damit in vielen Details der des Triphenylzinnhydroxids Ph_3SnOH , das eben-

TABELLE 4. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) in Poly- μ -hydroxo-benzyl-dimethyl-zinn ($A1Sn$)

O---Sn	2.17(9)	O'---Sn	2.29(9)
C(1)---Sn	2.13(3)	C(8)---Sn	2.14(2)
C(9)---Sn	2.24(3)	C(2)---C(1)	1.54(3)
C---C(Aromat)	1.395		
C(1)-Sn-O	90(2)	C(8)-Sn-O	91(3)
C(1)-Sn-O'	89(2)	C(8)-Sn-O'	89(2)
C(8)-Sn-C(1)	123(1)	C(9)-Sn-O	91(2)
C(9)-Sn-C(1)	119(1)	C(9)-Sn-O'	90(2)
O-Sn-O'	178(1)	C(9)-Sn-C(8)	118(1)
C(2)-C(1)-Sn	114(2)	Sn-O-Sn'	138(1)
C(7)-C(2)-C(1)	120(1)	C(3)-C(2)-C(1)	120(1)
		C-C-C(Aromat)	120.0(0)

falls ein Koordinationspolymeres bildet ($O-Sn-O = 177.6$, $Sn-O-Sn = 140^\circ$) [17]. Auch Trimethylzinnfluorid [18], Trimethylzinncyanid [19] und Trimethylzinnmethoxid [20] bilden Zickzackketten mit fünffach und trigonal bipyramidal koordinierten Zinnatomen.

6. Geruchsbeurteilung und -vergleich

Alle zur Geruchsanalyse herangezogenen Verbindungen wurden sehr sorgfältig gereinigt und von eventuell anhaftenden Lösungsmitteln durch mehrfache Destillation, zuletzt über eine Spaltkolonne, und Herausschneiden eines engen Flüssigkeitsbereiches im Hauptlauf befreit sowie in ihrem Reinheitsgrad gaschromatographisch überprüft. *Geruchsanalyse:* durch Dr. U. Harder.

6.1. "Anole" RMe_2ElOH (A)

Linalool	Hell, weich blumig (Maiglöckchen), etwas citrisch, mit deutlicher, aber nicht betonter holzig-camphriger Nuance. Sehr intensiv.
(Bz)Me ₂ COH (A1C)	Blumig, linaloolähnlich, aber mit betonter Guminote (durch Phenylgruppe), daneben mit einer weit geringer ausgeprägten Rosennote sowie einer sehr schwachen rettichartig-erdigen Komponente (Hyazinthennote). Mäßig intensiv.
(Pe)Me ₂ COH (A2C)	Blumig, dem Linalool sehr ähnlich, mit nur schwacher Gummi- und Rettichnote, aber mit betonter Rosennote. Intensiv.
(Bz)Me ₂ SiOH (A1Si)	Dem A1C sehr ähnlich, auch in der Intensität, etwas weniger süß, dafür mit ausgeprägter Guminote.
(Pe)Me ₂ SiOH (A2Si)	Dem A2C sehr ähnlich, aber mit schwächeren blumigen (Maiglöckchen, Rose) Elementen, dafür mit betonter Gummi- wie Rettich/Hyazinthennote.
(Bz)Me ₂ GeOH (A1Ge)	(aus BzMe ₂ GeCl an feuchter Luft) Strahlend blumig nach Freesie und Maiglöckchen, ähnlich A1C, aber weniger gummiartig und insgesamt blütiger. Mittelstark.
(Pe)Me ₂ GeOH (A2Ge)	(vermutlich durch Hydrolyse von B2Ge an der Riechschleimhaut gebildet) Blumig, sehr schöne Note in Richtung Päonie, ähnlich A2C.
(Bz)Me ₂ SnOH (A1Sn)	Geruchlos. Nach mehrstündigem Stehen an der Luft ist ein schwacher seifig-mandelartiger Geruch wahrnehmbar.

6.2. "Methoxy...ane" RMe_2ElOMe (B)

(Bz)Me ₂ C-OCH ₃ (B1C)	Betont camphrig-rettichartig.
(Pe)Me ₂ C-OCH ₃ (B2C)	Rettichartig-erdig (besonders charakteristische Beinote in Hyazinthendüften).
(Bz)Me ₂ Si-OCH ₃ (B1Si)	Blumig-honigartig (ähnlich Benzoldimethylcarbinylacetat), mit Geruchselementen von Linalool und Menthol.
(Bz)(Et)MeSi-OCH ₃ (B1aSi)	Blumige Linaloolnote mit leichter Gummianance, insgesamt carbinolartig, aber frischer. Deutliche Campher-Eucalyptus-Beinote, auch an Ocimenyl-, Dihydromyrcenyl- und Linalylacetat erinnernd. Mittelstark.

(Pe)Me ₂ Si-OCH ₃ (B2Si)	Blumig-holzige, zwischen A2C und 3,5,5-Trimethylhexylacetat (weich-holzige mit leichter Heunote).
(Bz)Me ₂ Ge-OCH ₃ (B1Ge)	Blumig, ähnlich A1C, jedoch würziger. Intensität schwach.
(Pe)Me ₂ Ge-OCH ₃ (B2Ge)	Blumig, sehr schöne Note in Richtung Päonie. Ähnlich A2C, jedoch blütiger. Sehr schwach.
(Bz)Me ₂ Sn-OCH ₃ (B2Sn)	Geruch nicht wahrgenommen.

6.3. "Di...oxane" $RMe_2ElOElMe_2R$ (C)

[(Bz)Me ₂ Si] ₂ O (C1Si)	Blumig-carbinolartig. Sehr schwach.
[(Bz)Me ₂ Ge] ₂ O (C1Ge)	Mandelig-seifig, ähnlich Dibenzylether Bz ₂ O. Intensität verhältnismäßig stark.
[(Bz)Me ₂ Sn] ₂ O (C1Sn)	Geruchlos.

6.4. "Ane" (Bz)RR'El(Me) (D)

(Bz)Me ₂ C-CH ₃ (D1C)	Etherisch (Trichlorethylen) mit fruchtiger Komponente (rote Johannisbeere).
(Bz)Me ₂ Si-CH ₃ (D1Si)	Etherisch, süß-blumig-honigartig (an Dimethylbenzylcarbinylacetat erinnernd), mit Camphernuance.
(Bz)(Et)MeSi-CH ₃ (D1aSi)	Süß-minzig (an Diphenylmethan erinnernd).
(Bz)Et ₂ Si-CH ₃ (D1Ge)	Blumig-carbinolartig (an Dihydromyrcenylacetat, Linalylacetat und Neroli erinnernd); etwas etherisch und camphrig.
(Bz)Me ₂ Ge-CH ₃ (D1Sn)	Süß-aromatisch mit unangenehmer "chemischer" Note.
(Bz)Me ₂ Sn-CH ₃ (D1Sn)	Unangenehme "chemische" Note, an Chlor erinnernd.

Obwohl organylsubstituierte Silicium- und Germaniumverbindungen in der Natur nicht bekannt sind, entwickeln diese in den "Anolen" A des Typs RMe_2ElOH mit $El = Si, Ge$ nahezu dieselben blumigen Hauptduftqualitäten (Maiglöckchen) wie die rein organischen Bezugsmoleküle ($El = C$). Die Nebennoten sind jedoch von Rose ($El = C$) über Hyazinthe ($El = Si$) bis nach Freesie (A1Ge) oder Päonie (A2Ge) hin verschoben. Während die Intensitäten der Si- den organischen Bezugsmolekülen etwa gleich sind, überraschen die starken und leuchtenden Intensitäten der Germaniummoleküle. Diese sind allerdings nur *in situ* zu erzeugen, da sie rasch zu Digerfoxanen kondensieren. Daß die anologe Zinnverbindung (A1Sn) nicht mehr duftet, hängt mit der Polymerisierung entsprechender Moleküle unter $O \rightarrow Sn$ -Koordination zu einer festen, nicht mehr flüchtigen Substanz zusammen.

Die blumige Qualität der Gerüche ist in A offensichtlich an die OH-Gruppe gebunden. Deren Ersatz durch eine NH₂-Gruppe [21] oder gar eine SH-Gruppe [1] führt zu völlig anderen Duftqualitäten (fischig bzw. urinig). Auch der Ersatz des an O gebundenen H-Atoms durch eine Methylgruppe bewirkt den Umschlag in eine andere Duftstoffklasse. Liegt diese aber

in RMe_2ElOMe (B) für $\text{El} = \text{C}$ im Bereich der camphrigen bis rettichartig-erdigen Grundgerüche, so sind diese für $\text{El} = \text{Si}$ eher im minzig-holzigen Bereich angesiedelt. Infolge Hydrolyse zu AnSi werden diese Gerüche aber stark von deren intensiveren blumigen Noten überdeckt. Im Falle von BnGe sind die Eigengerüche offensichtlich gar nicht mehr, sondern nur noch die von AnGe wahrzunehmen. Das entsprechende B1Sn ist wegen Nichtflüchtigkeit wie das A1Sn geruchlos.

Von der Stoffklasse C scheint wegen der Nichtexistenz des Grundkörpers C1C nur die verhältnismäßig intensive mandelig-seifige, an Dibenzylether erinnernde Geruchsnote des Germaniumderivats C1Ge hervorhebenswert.

Duftstoffe werden während ihres "Anlegens" an die Rezeptoren der Riechschleimhaut bindungsmäßig nicht fest vertäut, sondern verweilen hier nur kurzfristig, währenddessen ihre Geruchsqualitäten abgelesen und in Signale zum *bulbus olfactorius* umgeformt werden [22]. So scheinen in A wie B wohl nur die π -Systeme wie die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom (als Rezeptor) sowie das daran gebundene H-Atom (als Donor für Wasserstoffbrücken) für solche Wechselwirkungen in Frage zu kommen (vgl. Schema 1), falls nicht nur polare Verteilungen δ^+/δ^- innerhalb der Duftstoffmoleküle hierfür herangezogen werden.

Es überrascht daher, daß der Austausch der OH-Gruppe in A wie der OCH_3 -Gruppe in B durch eine einfache Methylgruppe wie in D zu deutlich riechenden Molekülen führen, wobei die einzelnen Vertreter von D1C bis hin zu D1Sn sich stark voneinander unterscheiden, ja sogar in verschiedene Grundgeruchsklassen (gemäß Amoore [2]) fallen. Hierfür eventuell die freien d-Orbitale von Si, Ge oder Sn verantwortlich zu machen, erscheint zu gewagt.

7. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Aufarbeitungen wurden unter Stickstoff-Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt, die Lösungsmittel über Natrium oder über eine mit Molekularsieb (4 \AA) gefüllte Säule getrocknet und über Molekularsieb aufbewahrt. IR-Spektrum: Beckman Acculab 9. Massenspektren: Varian MAT CH-7 und AEI MS9 mit 70 eV Elektronenstoßionisierung. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Hitachi-Perkin-Elmer R24B (60 MHz) und Bruker HFX 90 (90 MHz); Standard TMS (intern) bzw. Lösungsmittel, umgerechnet auf TMS.

7.1. Benzyl-ethyl-methoxy-methylsilan (B1aSi)

Man tropft unter Rühren und Eiskühlung 2.02 ml (52 mmol) Methanol in 20 ml Diethylether zu 9.6 g (48 mmol) Benzylchloroethylmethylsilan [4] und 8.1 ml (58

mmol) Triethylamin in 175 ml Ether, rührt 2 h unter Rückfluß, filtriert vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid, zieht den Ether bei 20°C und 20 mbar ab und destilliert den Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen. Ausbeute 8.97 g (95%) B1aSi . Farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sdp. $67^\circ\text{C}/4 \text{ mbar}$. n_{D}^{20} 1.4930.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.18$ (s, 3H, SiCH_3); 0.73 (m, 2H, SiCH_2); 1.07 (m, 3H, CCH_3); 2.25 (s, 2H, ArCH_2); 3.5 (s, 3H, OCH_3); 6.8–7.4 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 194$ (23) $[\text{M}]^+$, 179 (4) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 165 (22) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, 151 (5) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 103 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$, 91 (34) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$. Gef.: C, 68.01; H, 9.35; Si, 14.78. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (194.35) ber.: C, 67.98; H, 9.33; Si, 14.45%.

7.2. Methoxy-dimethyl-2-phenylethylsilan (B2Si)

Analog zu B1aSi aus 5.1 g (160 mmol) Methanol, 32 g (160 mmol) Chlordimethyl-2-phenylethylsilan [4] und 63 ml (450 mmol) Triethylamin in 140 ml Ether. Ausbeute 25.8 g (83%) B2Si . Farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sdp $84.5^\circ\text{C}/6 \text{ mbar}$. n_{D}^{20} 1.4850.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.05$ (s, 6H, SiCH_3); 0.85 (m, 2H, SiCH_2); 2.6 (m, 2H, ArCH_2); 3.3 (s, 3H, OCH_3); 7.0 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 194$ (55) $[\text{M}]^+$, 179 (87) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 162 (37) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 151 (49) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 147 (73) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 89 (100) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$. Gef.: C, 68.03; H, 9.27; Si, 14.64. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (194.35) ber.: C, 67.98; H, 9.33; Si, 14.45%.

7.3. Benzyltrimethylsilan (D1Si)

Die Darstellung des schon bekannten D1Si erfolgte analog zu D2Si mit 0.25 mol Benzylmagnesiumchlorid und 20 g (0.18 mol) Chlortrimethylsilan in 150 ml Ether. Ausbeute 23.9 g (81%). Sdp. $82^\circ\text{C}/55 \text{ mbar}$; n_{D}^{20} 1.4932 (Lit. [23] $95^\circ\text{C}/45 \text{ mbar}$; 1.4916).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.3$ (s, 9H, CH_3); 2.35 (s, 2H, CH_2); 7.05–7.6 (m, 5H, ArH).

7.4. Benzylethylmethylsilan (D2Si)

Zu einer aus 4.5 g (0.18 mol) Magnesium und 17.4 g (0.16 mol) Ethylbromid in 70 ml Ether hergestellten Grignard-Lösung tropft man unter Rühren und Wasserkühlung eine Lösung von 12 g (65 mmol) Benzylchloroethylmethylsilan [4] in 12 ml Ether. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man 3 h unter Rückfluß sieden, hydrolysiert dann mit gesätt. Ammoniumchloridlösung, trennt die organische Phase ab, wäscht die wäßrige Phase dreimal mit 50 ml Ether, trocknet die vereinigten Etherphasen über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der gelblich-ölige Rückstand ergibt bei der Destillation über eine Vigreux-Kolonnen 9.35 g (81%) D2Si als farblose Flüssigkeit mit Sdp. $74^\circ\text{C}/12 \text{ mbar}$, n_{D}^{20} 1.4966, d_4^{26}

0.8701 (Lit. [24] 60%; 54–55°C/1 mbar; 1.4962; 0.8797).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.27$ (s, 6H, SiCH_3); 0.47–1.47 (m, 5H, CH_2CH_3); 2.33 (s, 2H, ArCH_2); 6.8–7.3 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 178$ (49) $[\text{M}]^+$, 163 (9) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 149 (45) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, 135 (39) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, 91 (61) C_7H_7^+ , 87 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$. Gef.: C, 73.66; H, 10.21; Si, 15.70. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Si}$ (178.35) ber.: C, 74.08; H, 10.17; Si, 15.75%.

7.5. Benzyl-diethylmethylsilan (D2aSi)

Analog zu D2Si mit 0.9 mol Ethylmagnesiumbromid und 60 g (0.3 mol) Benzyl-dichlormethylsilan [4] in 300 ml Ether. Ausbeute 36.9 g (66%) als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 73°C/4 mbar, n_{D}^{20} 1.4948, d_4^{20} 0.8781.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 0.18 (s, 3H, SiCH_3); 0.47–1.47 (m, 10H, CH_2CH_3); 2.27 (s, 2H, ArCH_2); 6.8–7.3 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 192$ (57) $[\text{M}]^+$, 177 (3) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 163 (43) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, 135 (83) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, 101 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$, 91 (67) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$. Gef.: C, 74.2; H, 10.5; Si, 14.4. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Si}$ (192.38) ber.: C, 74.92; H, 10.48; Si, 14.60%.

7.6. Benzyl-trimethylgerman (D1Ge)

Wie bei Lit. [25] durch Umsetzung von 4.0 g (175 mmol) Benzyl-chlordimethylgerman in 20 ml Ether mit 22 mmol Methylmagnesiumiodid in 30 ml Ether. Ausbeute 3.4 g (94%). Sdp. 66°C/13 mbar, n_{D}^{20} 1.5076 (Lit. [25] 76°C/27 mbar, 1.5080).

7.7. Dimethyl-bis(2-phenylethyl)german (D6Ge)

Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chlordimethyl(2-phenylethyl)german (siehe nachfolgend) als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 132°C/0.8 mbar und n_{D}^{20} 1.5487.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.08$ (s, 6H, CH_3); 1.02 (m, 4H, GeCH_2); 2.62 (m, 4H, ArCH_2); 6.93 (m, 10H, ArH). MS: $m/z = 299$ (22) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 209 (100) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9]^+$, 91 (71) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$. Gef.: C, 68.83; H, 7.71. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Ge}$ (312.98) ber.: C, 69.08; H, 7.73%.

7.8. Chlor-dimethyl-(2-phenylethyl)german

Zu 4.86 g (0.2 mol) Magnesiumspänen, die zuvor 1 h in einer I_2 -Atmosphäre aktiviert wurden, in 20 ml Ether tropft man wenige ml einer Lösung von 28.1 g (0.2 mol) 2-Phenylethylchlorid in 25 ml Ether und startet die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen 1,2-Dibromethan unter Erwärmen. Die restliche Lösung des 2-Phenylethylchlorids wird innerhalb 1 h zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluß gerührt. Das so hergestellte Grignard-Reagens wird mit 25 ml Ether verdünnt und unter Rühren und Eiskühlung innerhalb 1.5 h zu einer Lösung von 23.6 g (0.14 mol) Dichlordimethylgerman in 220 ml

Ether getropft. Man rührt 2 h unter Rückfluß und weitere 14 h bei Raumtemperatur, filtriert von den ausgefallenen Magnesiumsalzen, zieht das Lösungsmittel bei 20°C/20 mbar ab, versetzt den Rückstand mit 50 ml Petrolether, filtriert erneut, destilliert das Lösungsmittel bei 20°C/20 mbar ab und fraktioniert das Rohprodukt über eine Vigreux-Kolonnen im Feinvakuum. Hierbei fallen bei 76–77°C/1 mbar 19.5 g (59%) Chlordimethyl(2-phenylethyl)german und bei 132°C/0.8 mbar 8.6 g (20%) D6Ge (siehe oben) an. Sdp. 76–77°C/1 mbar, n_{D}^{20} 1.5279 (Lit. [26] 117°C/10 mbar; 1.5283).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 0.57 (s, 6H, CH_3); 1.45 (m, 2H, SiCH_2); 2.83 (m, 2H, ArCH_2); 7.07 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 244$ (41) $[\text{M}]^+$, 229 (62) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 208 (52) $[\text{M} - \text{HCl}]^+$, 193 (56) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 139 (61) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9]^+$, 105 (100) $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClGe}$ (243.27).

7.9. Benzyl-methoxy-dimethylgerman (B1Ge)

Zu 13.6 ml einer 1.6-molaren Lösung von n-Butyllithium (21.8 mmol) in Hexan tropft man bei –30°C unter schnellem Rühren 1.5 ml (37.1 mmol) Methanol. Die schwachgelbe Suspension wird mit 5 ml Hexan verdünnt und bei –30°C tropfenweise mit 5 g (21.8 mmol) Benzyl-chlordimethylgerman versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man 15 h bei Raumtemperatur, filtriert vom ausgefallenen Lithiumchlorid, zieht das Lösungsmittel bei 20 mbar ab und destilliert über eine Vigreux-Kolonnen. B1Ge fällt mit einer Ausbeute von 4.7 g (95%) als farblose Flüssigkeit an; Sdp. 60°C/2.5 mbar; n_{D}^{20} 1.5132.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.3$ (s, 6H, GeCH_3); 2.35 (s, 2H, CH_2); 3.35 (s, 3H, OCH_3); 6.7–7.2 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 226$ (5) $[\text{M}]^+$, 211 (11) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 135 (30) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$, 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$. Gef.: C, 53.30; H, 7.34. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{GeO}$ (224.83) ber.: C, 53.42; H, 7.17%.

7.10. Methoxy-dimethyl-2-phenylethylgerman (B2Ge)

Analog zu B1Ge mit 20.6 mmol n-Butyllithium, 1.5 ml (37 mmol) Methanol und 5.0 g (21 mmol) Chlordimethyl(2-phenylethyl)german [s.o.] in 20 ml Hexan. Ausbeute 4.6 g (94%), Sdp. 76°C/0.8 mbar, n_{D}^{20} 1.5169; farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.27$ (s, 6H, GeCH_3); 1.20 (m, 2H, GeCH_2); 2.73 (m, 2H, ArCH_2); 3.33 (s, 3H, OCH_3); 7.00 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 240$ (3) $[\text{M}]^+$, 225 (41) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 135 (70) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9]^+$, 105 (100) $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$. Gef.: C, 55.7; H, 7.85. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{GeO}$ (238.85) ber.: C, 55.32; H, 7.60%.

7.11. Benzyl-dimethylstannanol (A1Sn)

Eine Lösung von 3.0 g (9.4 mmol) E1Sn in 5 ml Diethylether wird in einem Schütteltrichter mit 0.79 g (14.1 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml Wasser kräftig

geschüttelt. Nach 1 h bilden sich an der Phasengrenze nadelförmige Kristalle aus. Durch wiederholtes Schütteln läßt sich die Kristallisation vervollständigen. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und aus Ether umkristallisiert. Ausbeute 2.0 g (84%) A1Sn; Schmp. 66–68°C. A1Sn löst sich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, aber auch gut in Wasser. Eine wäßrige 0.05 molare Lösung besitzt einen pH-Wert von 10.4.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.3$ (s, 6H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 54.6$ Hz); 2.5 (s, 2H, CH_2 , $^2J(\text{HSn}) = 69$ Hz); 6.8–7.4 (m, 5H, ArH). IR (Nujol): 3580 $\nu(\text{OH})$, 943 cm^{-1} $\delta(\text{SnOH})$. MS: siehe Tab. 1. Röntgenstruktur: siehe eigenes Kapitel. Gef.: C, 42.0; H, 5.5; Sn, 46.4. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OSn}$ (256.9) Molmasse 447 (kryoskop. in Benzol) ber.: C, 42.08; H, 5.49; Sn, 46.20%.

7.12. Benzylmethoxydimethylstannan (B1Sn)

Zu einer Lösung von 0.85 g (15.6 mmol) Natriummethanolat in 6 ml Methanol tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren 5.0 g (15.6 mmol) in 20 ml Ether gelöstes E1Sn, rührt weitere 2 h, filtriert vom ausgefallenen NaBr, destilliert bei 20 mbar die Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand noch einmal mit 10 ml Ether auf, filtriert nachgefallenes NaBr ab, zieht den Ether bei 20°C/10 mbar ab und sublimiert den zurückbleibenden gelblich-weißen Feststoff bei 40°C/0.005 mbar. Hierbei fallen 1.8 g (43%) B1Sn in Form klebriger, weißer Nadeln vom Schmp. 50°C an. Sie zerfließen an der Luft zu einem gelben Öl. Im Sublimationsrückstand läßt sich Benzyltrimethylstannan (D1Sn) nachweisen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.5$ (s, 6H, SnCH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 55.6$ Hz); 2.8 (s, 2H, CH_2 , $^2J(\text{HSn}) = 70$ Hz); 3.8 (s, 3H, OCH_3); 7.1–7.5 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 272$ (81) $[\text{M}]^+$, 257 (59) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 241 (80) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 211 (82) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Sn}]^+$, 181 (99) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$, 151 (100) $[\text{CH}_3\text{OSn}]^+$, 135 (66) $[\text{CH}_3\text{Sn}]^+$, 91 (99) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (alle Sn_1 -Isotopenmuster unter Angabe des Hauptisotops). $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OSn}$ (270.93).

7.13. 1,3-Dibenzyl-1,1,3,3-tetramethyl-distannoxan (C1Sn)

Man versetzt 3.0 g (11.7 mmol) A1Sn mit 30 ml Benzol, rührt 3 h unter Rückfluß, entfernt das bei der Kondensation entstandene Wasser als Benzol-Azeotrop, destilliert das verbliebene Lösungsmittel bei 20 mbar ab und erhält als Rohprodukt eine klare Flüssigkeit, die man im Exsikkator über konz. Schwefelsäure von letzten Wasserspuren befreit. Ausbeute 2.8 g (98%) einer öligen, klaren Flüssigkeit, die sich bei Destillationsversuchen im Feinvakuum zersetzt. C1Sn ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. So überzieht sich die Flüssigkeitsoberfläche beim Stehen an der Luft inner-

halb einer Minute mit einer Trübung, und nach mehreren Stunden hat sich ein Kristallfilm von A1Sn ausgebildet.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s, 12H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 56.6$ Hz); 2.5 (s, 4H, CH_2 , $^2J(\text{HSn}) = 72$ Hz), 7.0–7.6 (m, 10H, ArH). IR (Film): 730 cm^{-1} Sn–O–Sn. MS: siehe Tab. 1. Gef.: C, 43.9; H, 5.4; Sn, 47.3. $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{OSn}_2$ (495.8) ber.: C, 43.61; H, 5.29; Sn, 47.88%.

7.14. Benzyltrimethylstannan (D1Sn)

Darstellung analog D4Sn aus 4.8 g (15 mmol) E1Sn und 20 mmol Methylmagnesiumiodid in Ether. Ausbeute 3.7 g (96%). Farbloses Öl. Sdp. 76.5°C/9 mbar, n_{D}^{20} 1.5431 (Lit. [27] 90–92°C/12 mbar, 1.5426).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.2$ (s, 9H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 52$ Hz); 2.3 (s, 2H, CH_2 , $^2J(\text{HSn}) = 60$ Hz); 6.8–7.3 (m, 5H, ArH). $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Sn}$ (254.94).

7.15. Benzyl dimethyl(2-phenylethyl)stannan (D4Sn)

Man tropft zu 25 g (78 mmol) E1Sn in 250 ml Ether unter heftigem Rühren eine aus 11.2 g (80 mmol) 2-Phenylethylchlorid und 2.1 g (86 mmol) Magnesium in 40 ml Ether bereitete Grignard-Lösung, rührt 3 h unter Rückflußsieden und 14 h bei Raumtemperatur, hydrolysiert mit 117 ml Puffer-Lösung (pH 7.0), wäscht zweimal mit jeweils 40 ml Wasser, trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab und schließlich den Rückstand fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausbeute 20.8 g (77%) D4Sn. Farblose, ölige Flüssigkeit. Sdp. 119°C/0.3 mbar, n_{D}^{20} 1.5797.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.1$ (s, 6H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 50.6$ Hz); 1.26 (m, 2H, $\text{SnCH}_2\text{C}_{\text{al}}$); 2.33 (s, 2H, $\text{SnCH}_2\text{C}_{\text{ar}}$, $^2J(\text{HSn}) = 62$ Hz); 2.85 (m, 2H, Ar CH_2); 6.8–7.5 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 346$ (1) $[\text{M}]^+$, 331 (16) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 255 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$, 231 (44) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9]^+$, 225 (40) $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Sn}]^+$, 211 (46) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Sn}]^+$, 197 (33) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}]^+$, 151 (86) $[(\text{CH}_3)_2\text{HSn}]^+$, 135 (58) $[\text{CH}_3\text{Sn}]^+$, 105 (63) $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$, 91 (92) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (alle Sn_1 -Isotopenmuster, Angabe des Hauptisotops).

7.16. Trimethyl(2-phenylethyl)stannan (D5Sn)

Entsteht als einziges isolierbares Produkt beim Versuch zur Darstellung von Methoxydimethyl(2-phenylethyl)stannan (B2Sn) durch Umsetzung von 3.0 g (9 mmol) E5Sn mit 0.49 g (9 mmol) Natriummethanolat in 10 ml Ether bei 0°C. Erwärmt man anschließend auf Raumtemperatur, rührt 15 h weiter, filtriert vom NaBr ab, zieht den Ether bei 20°C/20 mbar ab und destilliert das flüssige Rohprodukt im Feinvakuum über eine Vigreux-Kolonne, so fallen allein 0.8 g (33%) D5Sn als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 51–52°C/0.45 mbar und n_{D}^{20} 1.5388 an (Lit. [28] 74°C/0.55 mbar, 1.5270).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.05$ (s, 9H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 51$ Hz); 1.23 (m, 2H, SnCH_2); 2.88 (m, 2H, ArCH_2); 7.1 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 255$ (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 225 (17) $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Sn}]^+$, 197 (33) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}]^+$, 165 (82) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9]^+$, 151 (90) $[(\text{CH}_3)_2\text{HSn}]^+$, 135 (69) $[\text{CH}_3\text{Sn}]^+$, 105 (67) $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$, 91 (79) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (alle Sn_1 -Isotopenmuster, Angabe des Hauptisotops).

7.17. Dimethyl-bis(2-phenylethyl)stannan (D6Sn)

Darstellung analog D4Sn aus 31.62 g (0.14 mol) Dichlordimethylstannan mit 0.35 mol 2-Phenylethylmagnesiumchlorid in Ether. Ausbeute 47.4 g (94%). Farbloses Öl. Sdp. 153–156°C/0.1 mbar, n_D^{20} 1.5668.

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 0.07$ (s, 6H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 50$ Hz); 1.18 (m, 4H, SnCH_2); 2.85 (m, 4H, ArCH_2); 7.25 (m, 10H, ArH). Gef.: C, 60.2; H, 6.7. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Sn}$ (359.08) ber.: C, 60.21; H, 6.74%.

7.18. Benzyl-brom-dimethylstannan (E1Sn)

Man kühlt eine Lösung von 67 g (0.2 mol) Dibenzyl-dimethylstannan (D3Sn; dargestellt nach Lit. [29]) in 250 ml Tetrachlormethan auf -25°C und tropft dazu unter Rühren eine Lösung von 32.35 g (0.2 mol) Brom in 200 ml CCl_4 , wobei die Temperatur nicht über -20°C ansteigen darf, rührt noch 1 h bei 20°C weiter, destilliert dann Lösungsmittel sowie entstandenes Benzylbromid bei 20 mbar ab und anschließend den Rückstand fraktionierend im Feinvakuum über eine Vigreux-Kolonnen, wobei im Vorlauf auch 3 g Dibromdimethylstannan nachgewiesen werden können. Als Hauptfraktion fallen 43.3 g (67%) E1Sn als farblos ölige Flüssigkeit an. Sdp. $71.5^\circ\text{C}/0.13$ mbar, n_D^{20} 1.5978.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.6$ (s, 6H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 53.5$ Hz); 2.75 (s, 2H, CH_2 , $^2J(\text{HSn}) = 70$ Hz); 6.7–7.2 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 320$ (41) $[\text{M}]^+$, 305 (3) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 241 (23) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 229 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$, 214 (17) $[\text{CH}_3\text{SnBr}]^+$, 211 (20) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Sn}]^+$, 199 (63) $[\text{BrSn}]^+$, 135 (43) $[\text{CH}_3\text{Sn}]^+$, 120 (44) $[\text{Sn}]^+$, 91 (88) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (alle Sn_1 -Isotopenmuster; Angabe des Hauptisotops). Gef.: C, 33.7; H, 4.1; Br, 24.9. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrSn}$ (319.80) ber.: C, 33.80; H, 4.10; Br, 24.99%.

7.19. Brom-dimethyl(2-phenylethyl)stannan (E5Sn)

Darstellung analog E1Sn mit 12.0 g (35 mmol) D4Sn und 5.4 g (34 mmol) Brom in 170 ml CCl_4 . Ausbeute 10.55 g (90%). Farblos ölige Flüssigkeit. Sdp. $83^\circ\text{C}/0.15$ mbar, n_D^{20} 1.5790.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.6$ (s, 6H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 54$ Hz); 1.8 (m, 2H, SnCH_2); 3.05 (m, 2H, ArCH_2); 7.2 (m, 5H, ArH). MS: $m/z = 319$ (100) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 255 (18) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 229 (70) $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9]^+$, 214 (12) $[319 - \text{C}_8\text{H}_9]^+$, 199 (57) $[\text{BrSn}]^+$, 151 (26) $[(\text{CH}_3)_2\text{HSn}]^+$, 135 (35) $[\text{CH}_3\text{Sn}]^+$, 105 (100) $[\text{C}_8\text{H}_9]^+$, 91 (46) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$

(alle Sn_1 -Isotopenmuster; Angabe des Hauptisotops). Gef.: C, 35.9; H, 4.5; Br, 23.9. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrSn}$ (333.82) ber.: C, 35.98; H, 4.53; Br, 23.94%.

7.20. Brom-methyl-bis(2-phenylethyl)stannan (E6Sn)

Darstellung analog E1Sn durch Umsetzung von 3.75 g (10.4 mmol) D6Sn mit 1.75 g (11 mmol) Brom in CCl_4 bei 8 bis 12°C . Ausbeute 1.95 g (56%). Ölige Flüssigkeit vom Sdp. 155–156°C/0.001 mbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.5$ (s, 3H, CH_3 , $^2J(\text{HSn}) = 54$ Hz); 1.65 (m, 4H, SnCH_2); 3.0 (m, 4H, ArCH_2); 7.3 (m, 10H, ArH). $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BrSn}$ (423.95).

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- U. Wannagat, V. Damrath, A. Schliephake und U. Harder, *Monatsh. Chem.*, 118 (1987) 779.
- J. E. Amoore, *Molecular Basis of Odor*, C. C. Thomas Publisher, Springfield, USA, 1970.
- vgl. z.B. Julia Müller, in: *Das H&R Buch Parfum (Aspekte des Duftes)*, Glöss Verlag, Hamburg, 1984, S. 55.
- D. Wrobel, R. Tacke, U. Wannagat und U. Harder, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1694.
- D. Wrobel und U. Wannagat, *Liebigs Ann. Chem.*, (1982) 734.
- D. Wrobel und U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 203.
- U. Wannagat, R. Münstedt und U. Harder, *Liebigs Ann. Chem.*, (1985) 950.
- D. Wrobel, U. Wannagat und U. Harder, *Monatsh. Chem.*, 113 (1982) 381.
- Einzelheiten siehe: V. Damrath, *Dissertation*, Techn. Univ. Braunschweig, 1984.
- E. Amberger und M. R. Kula, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2562.
- J. Dies, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2050.
- R. Okawara, N. Kasai und K. Yasuda, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 356.
- R. Okawara und K. Yasuda, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 172.
- W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- V. Huch, *Dissertation*, Techn. Univ. Braunschweig, 1984.
- G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Version SHELX76 und 86, Univ. Göttingen.
- C. Glidewell und D. C. Liles, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 129.
- H. C. Clark, R. J. O'Brien und J. Trotter, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2332.
- E. O. Schlemper und D. Britton, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 507.
- A. M. Domingos und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 519.
- U. Wannagat und V. Damrath, *Sila-Riechstoffe XIII*, in Vorbereitung.
- G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchssinn*, Springer Verlag, Berlin, 1990, S. 4.
- H. Gilman und F. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2066.

- 24 J. W. Wilt, O. Kolewe und J. F. Krämer, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2624.
- 25 W. Adcock und W. Kitching, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 297.
- 26 H. Sakurai, I. Nozue und A. Hosomi, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 71.
- 27 M. Gielen, M. R. Bartels, M. de Clerq und J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 80 (1971) 189.
- 28 M. Gielen, B. de Poorter, R. Liberton und M. T. Paelinck, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 82 (1973) 277.
- 29 C. J. Moore und W. Kitching, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 225.