

(Acetoxymethyl)methylphenylgerman: Synthese, thermisches Verhalten und olfaktorische Eigenschaften

(Acetoxymethyl)methylphenylgermane: Synthesis, Thermal Behaviour and Olfactoric Properties

Reinhold Tacke* und Frank Wiesenberger

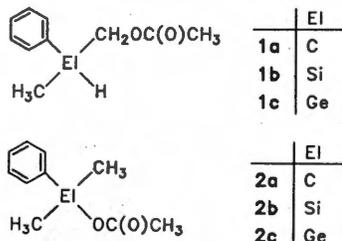
Herrn Prof. Dr. Klaus Krogmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 275–279 (1991); eingegangen am 13. Juli 1990

(Acetoxymethyl)methylphenylgermane, (Acetoxymethyl)methylphenylsilane, Hydratropyl Acetate, Thermal Stability, Perfumes

(Acetoxymethyl)methylphenylgermane [PhMeGe(H)CH₂OAc, **1c**] was synthesized by a five-step synthesis starting from trichloro(chloromethyl)germane [Cl₃GeCH₂Cl → PhCl₂GeCH₂Cl → PhMeGe(Cl)CH₂Cl → PhMeGe(OAc)CH₂OAc → PhMeGe(H)CH₂OH → PhMeGe(H)CH₂OAc]. The germane **1c** and its carbon analogue PhMeC(H)CH₂OAc (**1a**) are thermally stable (solutions in C₆D₆; 160 °C, 48 h), whereas the structurally analogous silane PhMeSi(H)CH₂OAc (**1b**) undergoes a rearrangement upon heating (formation of the silane PhMe₂SiOAc; half-life in C₆D₆ at 135 °C: 7.7 h). By analogy to the perfume **1a** (hydratropyl acetate) and its silicon analogue **1b** (sila-hydratropyl acetate), the germane **1c** (germa-hydratropyl acetate) exhibits a sweet-floral odor. Despite of some differences, the olfactoric properties of the C/Si/Ge-analogues **1a/1b/1c** are mainly characterized by analogies.

(Acetoxymethyl)methylphenylsilan (**1b**) unterliegt beim Erhitzen einer thermisch induzierten Umlagerung zu Acetoxymethylphenylsilan (**2b**) [1]. Die Reaktion verläuft gemäß einer Kinetik 1. Ordnung [1, 2], wobei an Lösungen von **1c** in C₆D₆ bei 135 °C eine Halbwertszeit von 7,7 h beobachtet wurde [1]. Das von **1b** abzuleitende Kohlenstoff-Analogon Essigsäure(2-phenylpropyl)ester (**1a**) ist dagegen thermisch beständig; selbst 2-tägiges Erhitzen auf 160 °C führt nicht zur Bildung von Essigsäure(2-phenyl-2-propyl)ester (**2a**). Wir haben uns deshalb für das thermische Verhalten des von **1a** und **1b** abzuleitenden Germanium-Analogons (Acetoxymethyl)methylphenylgerman (**1c**) interessiert und untersucht, ob dieses thermisch zu Acetoxymethylphenylgerman (**2c**) umgelagert werden kann.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Tacke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/91/0300-0275/\$01.00/0

Da die Kohlenstoff-Verbindung **1a** (Hydratropylacetat) eine praktische Bedeutung als Riechstoff besitzt [3] und uns die Silicium-Verbindung **1b** (Sila-hydratropylacetat) bereits früher durch ihren blumigen Duft aufgefallen war, interessierten auch die olfaktorischen Eigenschaften des Germanium-Analogons **1c** (Germa-hydratropylacetat). Wir haben deshalb einen Geruchsvergleich der C/Si/Ge-Analoga **1a/1b/1c** vorgenommen. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen unserer systematischen Studien zur C/Si/Ge-Bioisosterie durchgeführt.

Wir berichten hier über die Synthese des Germaniums **1c** sowie über Untersuchungen zu dessen thermischer Stabilität und dessen olfaktorischen Eigenschaften – insbesondere unter dem Aspekt des Vergleiches mit den Kohlenstoff- und Silicium-Analoga **1a** bzw. **1b**.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei. Der Siedebereich des verwendeten Petroläthers betrug 40–65 °C. – ¹H-NMR-Spektren (400,1 MHz, interner Standard TMS): WM-400-Gerät (Fa. Bruker). – ¹³C-NMR-Spektren (100,6 MHz, interner Standard TMS): WM-400-Gerät (Fa. Bruker). Die Signalzuordnungen wur-

den durch DEPT-Experimente unterstützt; die Ergebnisse dieser Experimente sind in den Zuordnungen enthalten. – IR-Spektren: AccuLab-9-Gerät (Fa. Beckman). – Massenspektren (70 eV): Gerät Finnigan-MAT 8222 (Fa. Finnigan MAT). Die angegebenen m/z -Werte basieren auf den Massenzahlen der jeweiligen Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit (^1H , ^{12}C , ^{16}O , ^{35}Cl , ^{74}Ge).

Essigsäure(2-phenylpropyl)ester (1a) wurde durch Umsetzung von 2-Phenylpropanol mit Essigsäureanhydrid gemäß einer in Lit. [4] beschriebenen Standardmethode hergestellt. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1,07$ (d, $J = 7,0$ Hz, 3H; CHCH_3), 1,60 (s, 3H; C(O)CH_3), 2,88 (m, Zentrum, 1H; X-Teil des ABX-Systems $\text{C(H}_X\text{)CH}_A\text{H}_B\text{O}$), 4,08 (δ_A) und 4,10 (δ_B) ($J_{AB} = 10,8$ Hz, $J_{AX} = 7,0$ Hz, $J_{BX} = 7,3$ Hz, 2H; AB-Teil des ABX-Systems $\text{C(H}_X\text{)CH}_A\text{H}_B\text{O}$), 7,0–7,2 (m, 5H; C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 18,2$ (CHCH_3), 20,4 (C(O)CH_3), 39,3 (CHCH_3), 69,3 (CCH_2O), 126,9 ($p\text{-C}$), 127,6 ($m\text{-C}$), 128,8 ($o\text{-C}$), 143,6 ($i\text{-C}$), 170,0 (C(O)CH_3).

(Acetoxymethyl)methylphenylsilan (1b) wurde gemäß Lit. [1] hergestellt. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,28$ (d, $J = 3,8$ Hz, 3H; SiCH_3), 1,66 (s, 3H; C(O)CH_3), 4,01 (δ_A) und 4,02 (δ_B) ($J_{AB} = 13,2$ Hz, $J_{AX} = 1,6$ Hz, $J_{BX} = 1,9$ Hz, 2H; AB-Teil des ABX-Systems $\text{Si(H}_X\text{)CH}_A\text{H}_B\text{O}$), 4,62 (m, Zentrum, 1H; X-Teil des ABX-Systems $\text{Si(H}_X\text{)CH}_A\text{H}_B\text{O}$), 7,2–7,5 (m, 5H; SiC_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -6,4$ (SiCH_3), 20,7 (C(O)CH_3), 55,7 (SiCH_2O), 129,7 ($p\text{-C}$), 130,8 ($m\text{-C}$), 134,4 ($i\text{-C}$), 135,5 ($o\text{-C}$), 171,3 (C(O)CH_3).

(Acetoxymethyl)methylphenylgerman (1c)

Zu einer Lösung von 1,97 g (10 mmol) **7** und 3,04 g (30 mmol) Triethylamin in 20 ml Pentan wurde eine Lösung von 2,04 g (20 mmol) Essigsäureanhydrid in 20 ml Diethylether getropft. Nach erfolgter Zugabe rührte man 6 h bei 60 °C. Das Reaktionsgemisch wurde viermal mit je 10 ml Wasser extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verdampft. Die Vakuumdestillation des Rückstandes im Kugelrohrverdampfer (60 °C/0,01 Torr) lieferte 2,13 g (Ausbeute 89%) einer farblosen Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,38$ (d, $J = 3,4$ Hz, 3H; GeCH_3), 1,60 (s, 3H; C(O)CH_3), 4,13 (δ_A) und 4,17 (δ_B) ($J_{AB} = 12,3$ Hz, $J_{AX} = 2,7$ Hz, $J_{BX} = 2,3$ Hz, 2H; AB-Teil des ABX-Systems $\text{Ge(H}_X\text{)H}_A\text{H}_B\text{O}$), 4,70 (m, Zentrum, 1H; X-Teil des ABX-Systems

$\text{Ge(H}_X\text{)H}_A\text{H}_B\text{O}$), 7,1–7,4 (m, 5H; GeC_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -6,8$ (GeCH_3), 20,1 (C(O)CH_3), 56,2 (GeCH_2O), 128,5 ($m\text{-C}$), 129,2 ($p\text{-C}$), 134,5 ($o\text{-C}$), 136,4 ($i\text{-C}$), 170,5 (C(O)CH_3). – IR (Film): 2040 (GeH), 1740 cm^{-1} (C=O). – MS: $m/z = 239$ (14%, $\text{M}^+ - \text{H}$), 225 (34%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 165 (100%), 151 (62%, GeC_6H_5^+), 43 (51%, C(O)CH_3^+) u. a. Fragmente.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{GeO}_2$ (238,8)
Ber. C 50,30 H 5,91,
Gef. C 50,1 H 6,0.

Trichlor(chlormethyl)german (3) wurde gemäß Lit. [5] hergestellt.

Dichlor(chlormethyl)phenylgerman (4)

Zu einer Lösung von 60,0 g (263 mmol) **3** in 500 ml Diethylether wurde bei –70 °C im Verlauf von 2 h eine aus 7,29 g (300 mmol) Magnesium und 33,8 g (300 mmol) Chlorbenzol in 105 ml Tetrahydrofuran hergestellte Phenylmagnesiumchlorid-Lösung getropft. Nach beendeter Zugabe ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührte dann 3 h unter Rückfluß. Man filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit 100 ml Petroether, vereinigte Filtrat und Waschlösung, verdampfte das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und destillierte den Rückstand i. Vak. fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Es wurden 40,0 g (Ausbeute 56%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, Sdp. 128 °C/10 Torr (Lit. [6]: Sdp. 136 °C/10 Torr). [Außerdem wurden 8,3 g **3** und 10,0 g Chlor(chlormethyl)diphenylgerman isoliert.] – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,65$ (s, 2H; GeCH_2Cl), 7,5–7,7 (m, 5H; GeC_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 33,9$ (GeCH_2Cl), 129,1 ($m\text{-C}$), 131,0 ($i\text{-C}$), 132,3 ($p\text{-C}$), 132,7 ($o\text{-C}$). – MS: $m/z = 270$ (8%, M^+), 221 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$), 109 (30%, GeCl^+), 77 (73%, C_6H_5^+) u. a. Fragmente.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_3\text{Ge}$ (270,1)

Chlor(chlormethyl)methylphenylgerman (5)

Zu einer Lösung von 25,0 g (93 mmol) **4** in 500 ml Diethylether wurden bei –70 °C im Verlauf von 2 h unter Rühren 60 ml einer 1,55 M etherischen Methyllithium-Lösung (93 mmol CH_3Li) getropft. Nach beendeter Zugabe ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen, rührte 2 h unter Rückfluß, filtrierte den Niederschlag ab und wusch diesen mit 100 ml Petroether. Man vereinigte Filtrat und Waschlösung, verdampfte das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und destillierte den Rückstand i. Vak. über eine Vigreux-Kolonne (Siedebereich 114–

126 °C/15 Torr). Es wurden 17,8 g eines Gemisches aus **4** (15 mol-%), **5** (63 mol-%) und (Chlormethyl)dimethylphenylgerman (22 mol-%) erhalten (Bestimmung der Destillatzusammensetzung mittels ¹H-NMR). Durch Vakuumdestillation eines Teiles dieses Gemisches über eine Drehbandkolonne (Länge 1 m) konnte **5** analysenrein erhalten werden. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,05 (s, 3H; GeCH₃), 3,39 (δ_A) und 3,42 (δ_B) (AB-System, J_{AB} = 12,2 Hz, 2H; GeCH₂Cl), 7,4–7,6 (m, 5H; GeC₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –0,2 (GeCH₃), 31,5 (GeCH₂Cl), 128,7 (*m*-C), 130,8 (*p*-C), 132,8 (*o*-C), 134,9 (*i*-C). – MS: *m/z* = 250 (<1%, M⁺), 201 (100%, M⁺–CH₂Cl), 186 (7%, C₆H₅GeCl⁺), 151 (10%, C₆H₅Ge⁺), 109 (27%, GeCl⁺), 77 (20%, C₆H₅⁺) u. a. Fragmente.

C₈H₁₀Cl₂Ge (249,7)

Ber. C 38,49 H 4,04 Cl 28,40,

Gef. C 38,7 H 4,1 Cl 28,7.

Acetoxy(acetoxymethyl)methylphenylgerman (**6**)

Zu einer Lösung von 80 ml Triethylamin sowie 33,0 g eines Gemisches aus 11 mmol **4**, 101 mmol **5** und 21 mmol (Chlormethyl)dimethylphenylgerman (Herstellung des Gemisches wie oben beschrieben; angereichert mit reinem **5**) in 250 ml Toluol wurden unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 30 min 15,6 g (260 mmol) Eisessig getropft. Man rührte 6 h unter Rückfluß, filtrierte den Niederschlag ab, wusch diesen mit 300 ml Petrolether, vereinigte Filtrat und Waschlösung und befreite unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel. Die fraktionierende Vakuumdestillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonnen ergab 26,9 g (Ausbeute 90%) einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 91 °C/0,01 Torr. – ¹H-NMR [CDCl₃; die Zuordnung der an C und Ge gebundenen CH₃C(O)O-Reste erfolgte auf der Grundlage von Vergleichsdaten (strukturverwandte Verbindungen), kann jedoch nicht als völlig gesichert gelten]: δ = 0,96 (s, 3H; GeCH₃), 1,92 (s, 3H; GeOC(O)CH₃), 2,03 (s, 3H; COC(O)CH₃), 4,28 (s, 2H; GeCH₂O), 7,4–7,6 (m, 5H; GeC₆H₅). – ¹³C-NMR [CDCl₃; die Zuordnung der an C und Ge gebundenen CH₃C(O)O-Reste erfolgte auf der Grundlage von Vergleichsdaten (strukturverwandte Verbindungen), kann jedoch nicht als völlig gesichert gelten]: δ = –1,0 (GeCH₃), 20,0 (GeOC(O)CH₃), 22,3 (COC(O)CH₃), 59,5 (GeCH₂O), 128,3 (*m*-C), 130,0 (*p*-C), 133,3 (*o*-C), 135,6 (*i*-C), 173,5 (GeOC(O)CH₃), 175,1 (COC(O)CH₃). – IR (Film): 1685, 1720, 1740 cm^{–1} (C=O). – MS: *m/z* = 283 (3%, M⁺–CH₃), 239 (46%, M⁺–OC(O)CH₃), 225 (100%, M⁺–

CH₂OC(O)CH₃), 151 (17%, GeC₆H₅⁺) u. a. Fragmente.

C₁₂H₁₆GeO₄ (296,9)

Ber. C 48,55 H 5,43,

Gef. C 48,5 H 5,6.

(Hydroxymethyl)methylphenylgerman (**7**)

Zu einer Suspension von 4,17 g (110 mmol) LiAlH₄ in 150 ml Diethylether wurde unter Rühren und Eiskühlung im Verlauf von 30 min eine Lösung von 22,0 g (74 mmol) **6** in 80 ml Diethylether getropft. Nach beendeter Zugabe rührte man 3 h unter Rückfluß, versetzte das Reaktionsgemisch bei 0 °C vorsichtig mit 150 ml 12,5-proz. Salzsäure, trennte die wässrige Phase ab, extrahierte diese dreimal mit je 50 ml Diethylether, trocknete die vereinigten etherischen Extrakte über Aluminiumoxid (90 aktiv, neutral, Merck 1077) und destillierte bei Normaldruck das Lösungsmittel ab. Durch fraktionierende Vakuumdestillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonnen wurden 12,0 g (Ausbeute 82%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, Sdp. 60 °C/0,02 Torr. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0,22 (d, J = 3,5 Hz, 3H; GeCH₃), 1,5 (s, verbreitert, nicht lagekonstant, 1H; OH), 3,46 (δ_A) und 3,50 (δ_B) (J_{AB} = 12,0 Hz, J_{AX} = 2,5 Hz, J_{BX} = 2,4 Hz, 2H; AB-Teil des ABX-Systems Ge(H_X)H_AH_BO), 4,47 (m, Zentrum, 1H; X-Teil des ABX-Systems Ge(H_X)H_AH_BO), 7,0–7,3 (m, 5H; GeC₆H₅). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = –7,7 (GeCH₃), 54,4 (GeCH₂O), 128,4 (*m*-C), 129,0 (*p*-C), 134,6 (*o*-C), 137,2 (*i*-C). – IR (CCl₄): 3500 (OH, nicht assoziiert), 3320 (OH, assoziiert), 2030 cm^{–1} (GeH). – MS: *m/z* = 183 (10%, M⁺–CH₃), 167 (100%, M⁺–CH₂OH), 151 (28%, GeC₆H₅⁺), 89 (30%, GeCH₃⁺) u. a. Fragmente.

C₈H₁₂GeO (196,8)

Ber. C 48,83 H 6,15,

Gef. C 48,7 H 6,3.

Untersuchungen zur thermischen Stabilität

Das German **1c** wurde als 1-molare Lösung in C₆D₆ in NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Diese wurden in einem Thermostaten für 48 h auf 160 °C erhitzt. Nach Abschrecken auf Raumtemperatur wurden die Proben ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

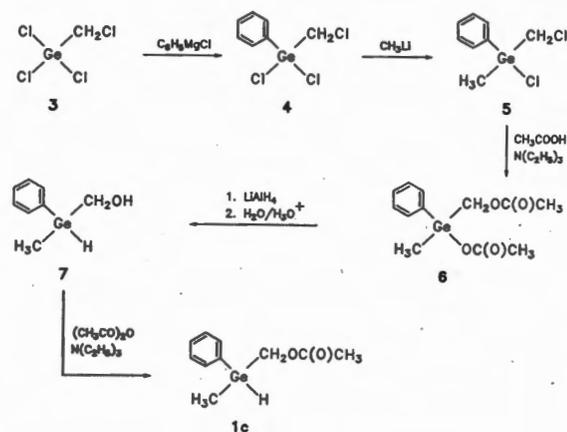
Ergebnisse und Diskussion

Synthese

(Acetoxymethyl)methylphenylgerman (**1c**) wurde – ausgehend von Trichlor(chlormethyl)german

(3) – durch eine fünfstufige Synthese erhalten. Durch Umsetzung von 3 mit Phenylmagnesiumchlorid wurde zunächst das bereits bekannte, bisher jedoch auf anderem Wege [6] synthetisierte Phenylgerman 4 hergestellt. Dessen weitere Umsetzung mit Methylolithium lieferte das entsprechende Methylgerman 5, welches im Gemisch mit dem Edukt 4 und dem Disubstitutionsprodukt (Chlormethyl)dimethylphenylgerman anfiel [15 mol-% 4, 63 mol-% 5, 22 mol-% (Chlormethyl)dimethylphenylgerman]. Die Umsetzung eines solchen, mit reinem 5 angereicherten Gemisches mit Essigsäure/Triethylamin lieferte das entsprechende Acetoxy(acetoxymethyl)german 6. Durch dessen Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid – gefolgt von einer sauren wässrigen Aufarbeitung – wurde das Hydrido(hydroxymethyl)german 7 erhalten, welches dann mit Essigsäureanhydrid/Triethylamin in die Zielverbindung 1c übergeführt wurde.

Die erstmalig dargestellten Germane 1c, 5, 6 und 7 sind farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die sich in den gängigen organischen Solventien gut lösen. Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch Elementaranalysen sowie NMR-spektroskopische (^1H , ^{13}C) und massenspektrometrische Untersuchungen sichergestellt.

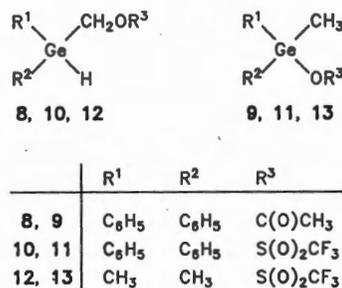


Thermisches Verhalten

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität des Germanes 1c wurde eine 1-molare Lösung der Substanz in C_6D_6 48 h auf 160°C erhitzt. Daran schließt sich anschließende ^1H -NMR-spektroskopische

Untersuchungen zeigten, daß 1c unter diesen Bedingungen bezüglich einer potentiellen Umlagerung zu 2c stabil ist. Es ließen sich zwar Spuren von Zersetzungsprodukten nachweisen, nicht aber das German 2c. Damit verhält sich 1c analog wie die thermisch ebenfalls beständige Kohlenstoff-Verbindung 1a, unterscheidet sich aber von dem Silicium-Analogon 1b, welches einer thermisch induzierten Umlagerung zu 2b unterliegt (Kinetik 1. Ordnung) [1, 2].

Die beobachtete thermische Stabilität von 1c war nicht unbedingt zu erwarten. So ist zwar das von 1c abzuleitende (Acetoxymethyl)hydridogerman 8 ebenfalls thermisch stabil (keine Umlagerung zu 9; 3-tägiges Erhitzen auf 160°C), dagegen lagern die (Trifluormethansulfonyloxymethyl)hydridogermane 10 und 12 unter vergleichbaren Bedingungen zu 11 bzw. 13 um [7]. Im Gegensatz zu der Silan-Umlagerung $1\text{b} \rightarrow 2\text{b}$ (weitere Umlagerungen dieses Typs sind in Lit. [1, 2, 8–10] beschrieben) wurde allerdings für die formal analogen German-Umlagerungen $10 \rightarrow 11$ und $12 \rightarrow 13$ ein von einer Kinetik 1. Ordnung abweichender, nicht streng reproduzierbarer Reaktionsverlauf beobachtet [7].



Der Vergleich der Germane 1c, 8, 10 und 12 weist darauf hin, daß die thermische Stabilität dieser Verbindungen hauptsächlich von dem Säurerest (Acetat- bzw. Triflat-Rest) bestimmt wird. Zur Deutung dieses Befundes sind weitere experimentelle Untersuchungen erforderlich.

Olfaktorische Eigenschaften

Sila-hydratropylacetat (1b) und Germa-hydratropylacetat (1c) besitzen als Grundgeruch die süßliche blumige Note, über die auch das Hydratropylacetat (1a) selbst verfügt. Fehlende Intensi-

tät und Ausstrahlung sowie das Vorhandensein störender Nebennoten (**1b**: technisch, sauer; **1c**: metallisch, stechend) lassen jedoch die Verbindungen **1b** und **1c** gegenüber deren Kohlenstoff-Analoga **1a** mit seinen starken, frisch-blumigen und fruchtig-grünen Geruchsnoten von geringerem parfümisiertem Wert erscheinen. Trotzdem ist eine ausgeprägte Analogie im Grundgeruch der C/Si/Ge-Analoga unverkennbar (Tab. I), wie sie auch bereits bei einer Reihe anderer Riechstoffe und deren Sila-Analoga beobachtet wurde [11, 12]. Die Haftfestigkeit der Substanzen steigt in der Reihenfolge **1a** < **1b** < **1c**. So ist zum Beispiel die Germanium-Verbindung **1c** relativ zu dem Kohlenstoff-Analoga **1a** etwa die doppelte Zeitspanne sensorisch wahrnehmbar.

Die offensichtlichen Analogien im Geruch von **1a**, **1b** und **1c** stehen in guter Übereinstimmung mit den vielfältigen bioisosteren Beziehungen, wie sie auch bei pharmakologischen Untersuchungen strukturanaloger C- und Si-Verbindungen beobachtet wurden [12] und wie sie sich in jüngster Zeit auch für strukturanaloga Si- und Ge-Verbindungen abzeichnen [7, 13].

Tab. I. Olfaktorische Eigenschaften der C/Si/Ge-Analoga **1a/1b/1c**.

Verbindung	Duftnoten
1a	stark, blumig, frisch, grün, fruchtig, fettig, süßlich, etwas pilzig, krautig
1b	ähnlich wie 1a , aber weniger stark und weniger ausstrahlend; im Angeruch sauer ^a , technische Nebennote, blumig, hell, süß
1c	ähnlich wie 1a , aber weniger stark; auch schwächer als 1b , stechende metallische Nebennote, schwach blumig, süßlich, etwas krautig

^a Diese Geruchsnote könnte auf Spuren von Essigsäure zurückzuführen sein, die sich durch Hydrolyse des aus **1b** entstandenen Umlagerungsproduktes **2b** (Spuren) gebildet haben könnte.

Herrn Dr. Fahlbusch, Fa. Dragoco, Holzmin-den, danken wir für die Durchführung der olfaktorischen Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld und Leverkusen, gilt unser Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] R. Tacke und H. Lange, Chem. Ber. **116**, 3685 (1983).
 [2] S. Sarge, H. K. Cammenga, B. Becker, R. Rohr-Aehle und R. Tacke, J. Thermal Analysis **33**, 1185 (1988).
 [3] S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals) I, Nr. 1705, Montclair (1969).
 [4] Organikum (Autorenkollektiv), 2. berichtigter Nachdruck der 15. Auflage, S. 502, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1981).
 [5] R. Tacke und B. Becker, J. Organomet. Chem. **354**, 147 (1988).
 [6] K. Kramer und N. Wright, Chem. Ber. **96**, 1877 (1963).
 [7] R. Tacke und B. Becker, unveröffentlichte Ergebnisse; B. Becker, Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1989).
 [8] R. Tacke, M. Link, A. Bentlage-Felten und H. Zilch, Z. Naturforsch. **40b**, 942 (1985).
 [9] R. Tacke, M. Link und H. Zilch, Chem. Ber. **118**, 4637 (1985).
 [10] R. Tacke und R. Rohr-Aehle, J. Organomet. Chem. **354**, 139 (1988).
 [11] U. Wannagat, Nachr. Chem. Tech. Lab. **32**, 717 (1984).
 [12] R. Tacke und H. Linoh, in S. Patai und Z. Rappoport (Herausg.): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2, S. 1143–1206, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (1989).
 [13] R. Tacke, J. Sperlich, F. Wiesenberger, G. Lambrecht und E. Mutschler, unveröffentlichte Ergebnisse; J. Sperlich, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1989); F. Wiesenberger, geplante Dissertation, Universität Karlsruhe.