

## Einige Methoxysilane, Disiloxane und Digermoxane mit Geruchswirkung Sila-Riechstoffe. 3. Mitt.<sup>1</sup>

Dieter Wrobel<sup>a</sup>, Ulrich Wannagat<sup>a,\*</sup> und Ulrich Harder<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig,  
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

<sup>b</sup> Haarmann & Reimer GmbH, D-3450 Holzminden,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 12. Oktober 1981. Angenommen 26. Oktober 1981)

*Some Methoxysilanes, Disiloxanes and Digermoxanes with Effectiveness of Odour.  
Sila-Substituted Perfumes, III.*

The odour of the formerly unknown compounds benzyldimethylmethoxysilane **2a** (flower-honey like with a minty component; intensity middle), bis(benzyl)tetramethyldisiloxane **4a** (flowerlike; very weak) and bis(benzyl)tetramethyldigermoxane **9** (almond-soapy like; relatively strong) was registered and compared with related compounds (for example benzyldimethylmethoxymethane **5a**, camphor-radish like). Information is given on preparation and analytical and structural investigation of several methoxysilanes and disiloxanes with benzyl and phenethyl groups (compare equations and experimental part).

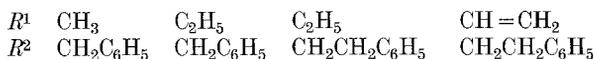
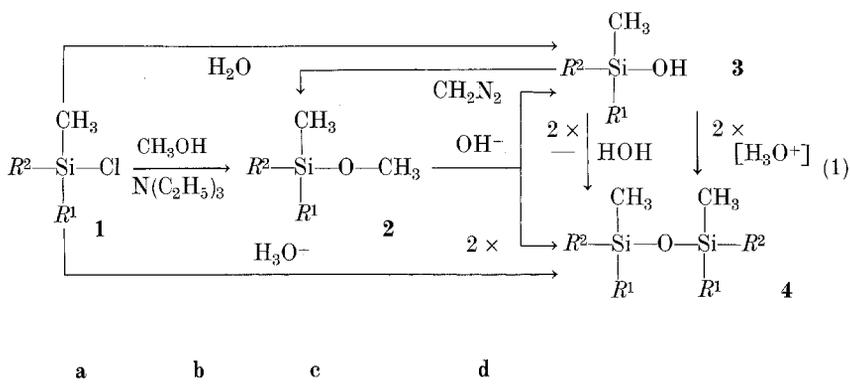
(*Keywords: Digermoxanes; Disiloxanes; Methoxysilanes; Odour; Sila-perfumes*)

### Einleitung

Es hatte sich ergeben, daß Triorganylsilanole **3** außerordentlich geruchsintensiv waren, wobei sich die Geruchsnote gegenüber der analoger Carbinole  $\text{CH}_3R^1R^2\text{COH}$  vom Maiglöckchen- etwas zum Hyazinthenduftbereich hin verschob<sup>1,2</sup>. Uns interessierte, ob die Duftwirkung bei H-Substitution der Hydroxylgruppe, etwa durch  $\text{CH}_3$  oder durch den  $\text{CH}_3R^1R^2\text{Si}$ -Rest, erhalten blieb, und ob sie auch noch bei Germanolen  $\text{CH}_3R^1R^2\text{GeOH}$  auftrat.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung von Methoxysilanen und Disiloxanen ist, von entsprechenden Chlorsilanen ausgehend, allgemein bekannt. Wir konnten so die noch unbekanntenen Verbindungen **2 a**, **2 d** und **4 b—d** her-

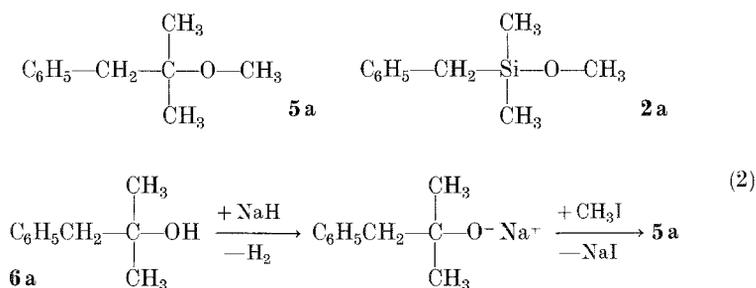


stellen (Gl. 1). **4 a** war bereits in der Literatur beschrieben<sup>3</sup>, fiel in unseren Untersuchungen aber auch in relativ guter Ausbeute bei der alkalischen Hydrolyse des Methoxysilans **2 a** an. Wir hatten versucht, dessen Hydrolyse anfangs in neutralem Medium durchzuführen, um so möglichst ungestört zum Silanol **3 a** zu gelangen; allerdings erfolgte dabei (Acetonitrillösung, 25 °C, 24 h) keinerlei Umsetzung. **4 d**, analog **4 a** aus **2 d** darstellbar, bildete sich auch quantitativ beim Stehenlassen des reinen Silanols **3 d** bei -15 °C innerhalb einer Woche. Die Disiloxane **4 b** und **4 c** ließen sich dagegen aus **1 b** und **1 c** nur mit halbkonz. Salzsäure gewinnen. Das Disiloxan mit  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  war ebenfalls bereits aus der Literatur bekannt<sup>4</sup>; es trat bei unseren Untersuchungen zur Isolierung des analogen Silanols **3 a** auf<sup>2</sup>, wurde aber nicht näher charakterisiert. Das Disiloxan mit  $R^1 = \text{CHCH}_2$  und  $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$  haben wir bereits in <sup>1</sup> beschrieben.

Das Methoxysilan **2 a** entstand auch durch Umsetzung des Silanols **3 a** mit Diazomethan<sup>5</sup>. Es war in der Literatur bisher nur im Rahmen einer Tabelle über UV- und Charge Transfer-Spektren ohne nähere weitere Angaben aufgeführt worden<sup>6</sup>.

Die Methoxysilane **2 a, d** und die Disiloxane **4 a—d** fielen als farblose, im Feinvakuum destillierbare Flüssigkeiten an. Sie ließen sich über Elementaranalysen, Molpeaks im Massenspektrum und Molrefraktionen in der Zusammensetzung, über  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  und Massenspektren auch in ihrer Struktur einwandfrei bestätigen.

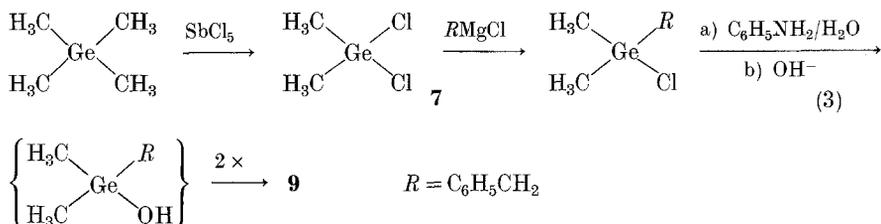
Während Benzyltrimethylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  und sein Sila-Analogon **3 a** einen intensiv blumigen Geruch zeigten und die Geruchsnote sich durch Silasubstitution nur etwas von Maiglöckchen zu Hyazinthe hin verschob<sup>2</sup>, unterscheiden sich die Geruchsnoten der beiden mittelstark intensiven Methoxy-Analoga **5 a** und **2 a** ganz wesentlich: **5 a** weist eine betont camphrige und rettichartige Note auf, **2 a** ist blumig-honigartig mit einer gewissen minzigen Komponente. Der anfängliche Verdacht, **5 a** könne verunreinigt vorgelegen haben, ließ sich experimentell nicht erhärten. So wurde **5 a** als Vergleichssubstanz von uns über den Reaktionsweg (2) dargestellt und nicht, wie in der Literatur beschrieben, durch Methanolyse des 2-Chlor-2-methyl-1-phenylpropans<sup>7</sup> oder durch Hydrazinolyse eines  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{HgCl})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OCH}_3$ <sup>8</sup>, wobei destillativ nur schwer zu reinigende Produkte angefallen waren. Unser **5 a** war gaschromatographisch rein, und als Verunreinigung hätte wohl nur das ganz anders riechende **6 a** aus unvollständiger Umsetzung und Abtrennung beigemischt gewesen sein können.



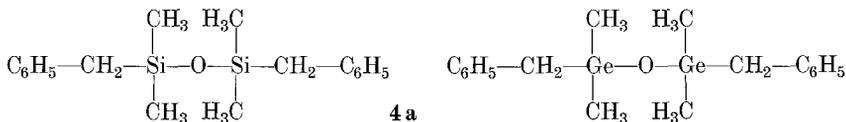
Das Methoxysilan **2 a** zeigt eine geruchstheoretisch zu erwartende Ähnlichkeit seiner Duftnote mit Benzyltrimethylcarbinylacetat,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{COCH}_3$ .

Versuche, die Reihe der stark blumig riechenden Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{El}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$  über  $\text{El} = \text{C}$  und  $\text{Si}$  hinweg durch  $\text{El} = \text{Ge}$  zu ergänzen, scheiterten. Germanole  $\text{R}_3\text{GeOH}$  sind noch wesentlich kondensationsfreudiger als Silanole; sie lassen sich nur mit sehr sperrigen Substituenten wie  $\text{R} = \text{Isopropanol}$  isolieren. Allerdings soll sich bei wasserlöslichen Digermoxanen in wäßriger Phase ein Gleichgewicht  $\text{R}_3\text{GeOGeR}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons 2 \text{R}_3\text{GeOH}$  einstellen<sup>9</sup>.

Auch auf dem von uns beschrittenen Weg zur Synthese eines Benzyl dimethylgermanols konnten wir nur das entsprechende Diger-moxan **9** fassen (Gl. 3).



Dieses flüssige **9** besitzt trotz seines hohen Molekulargewichts von 403 [g mol<sup>-1</sup>] eine verhältnismäßig starke Geruchsintensität von mandelig-seifiger Note, während das analoge Disiloxan **4a** nur sehr schwach und dabei blumig-carbinolartig riecht. Die Geruchsähnlichkeit von **9** mit Dibenzylether, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ist unverkennbar. Die überraschenden Beobachtungen entziehen sich vorerst unseren Deutungsversuchen.



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

### Experimenteller Teil<sup>10</sup>

#### 2-Methyl-2-methoxy-1-phenylpropan (5a)

Man tropft zu 3,6 g (0,15 mol) Natriumhydrid in 22 ml absol. Toluol 15 g (0,1 mol) 2-Methyl-1-phenyl-2-propanol (**6a**) in 15 ml Toluol, rührt 45 min unter Rückfluß, kühlt mit Eis, versetzt mit 21,3 g (0,15 mol) Methyljodid in 22 ml Toluol, rührt noch 30 min unter Rückfluß weiter, kühlt ab, filtriert, wäscht den Niederschlag zweimal mit 20 ml Diethylether (= *Et*), zieht aus den vereinigten organischen Phasen das Lösungsmittel ab und destilliert fraktionierend über eine *Vigreux*-kolonne. Ausbeute 12,6 g (77%).

Sdp. 110°C/40 Torr,  $n_D^{20}$  1,4994,  $d_4^{20}$  0,9359. Lit.<sup>7</sup>: 85,5°C/10 Torr.

$C_{11}H_{16}O$  (164,25). Ber. C 80,44, H 9,82%,  $MR_E$  244,2,  $MR_L$  51,24<sup>11</sup>.  
Gef. C 79,9, H 9,8,  $MR_E$  246,3,  $MR_L$  51,57.

<sup>1</sup>H-NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  1,08 [s, 6 H,  $(CH_3)_2C$ ], 2,68 (s, 2 H,  $CH_2$ ), 3,18 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 7,0—7,3 (m, 5 H,  $C_6H_5$ ).

MS:  $m/e$  = 164 (2)  $M^+$ , 149 (7)  $M-CH_3$ , 91 (37)  $C_7H_7$ , 73 (100)  $M-C_7H_7$ .

#### Benzyl-dimethyl-methoxysilan (2a)

a) Man tropft unter Rühren und Eiskühlung 12,8 g (0,40 mol) Methanol in 100 ml *Et* zu 69,0 g (0,374 mol) Benzyldimethylchlorsilan (**1a**) und 44,5 g (0,44 mol) Triethylamin in 400 ml *Et*, rührt 1 h unter Rückfluß, filtriert vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid, zieht den *Et* ab und destilliert den Rückstand fraktionierend über eine *Vigreux*-Kolonne. Ausbeute 60,4 g (90%).

b) Es werden in eine Lösung von 3,2 g (0,0192 mol) Benzyldimethylsilanol (**3a**) in 20 ml absol. Chloroform unter Rühren ca. 0,03 mol trockenes Diazomethan gasförmig eingeleitet, danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand wie bei a) destilliert. Ausbeute: 2,0 g (58%).

Sdp. 85°C/15 Torr,  $n_D^{20}$  1,4909,  $d_4^{20}$  0,9353.

$C_{10}H_{16}OSi$  (180,32). Ber. C 66,61, H 8,94, Si 15,58%,  $MR_E$  265,6,  $MR_L$  55,23.  
Gef. C 66,6 H 8,9, Si 15,1,  $MR_E$  268,8,  $MR_L$  55,83.

<sup>1</sup>H-NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  0,04 (s, 6 H,  $SiCH_3$ ), 2,13 (s, 2 H,  $SiCH_2$ ), 3,38 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 6,8—7,3 (m, 5 H,  $C_6H_5$ ).

MS (24 eV):  $m/e$  = 180 (5)  $M^+$ , 165 (4)  $M-CH_3$ , 89 (100)  $M-C_6H_5CH_2$ , 91 (10)  $C_7H_7$ .

#### Methyl-methoxy-phenethyl-vinylsilan (2d)

Darstellung analog **2a** (a) mit 78,2 g Methyl-phenethyl-vinyl-chlorsilan (**1d**)<sup>2</sup>. Ausbeute 62,1 g (80%).

Sdp. 70—71°C/1 Torr,  $n_D^{20}$  1,4971,  $d_4^{20}$  0,9403.

$C_{12}H_{18}OSi$  (206,36). Ber. C 69,85, H 8,79, Si 13,61%,  $MR_E$  305,6,  $MR_L$  64,02.  
Gef. C 70,2, H 8,8, Si 13,1,  $MR_E$  308,9,  $MR_L$  64,23.

<sup>1</sup>H-NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  0,13 (s, 3 H,  $SiCH_3$ ), 0,98 (m, 2 H,  $SiCH_2^{12}$ ), 2,66 (m, 2 H,  $ArylCH_2^{12}$ ), 3,40 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 5,7—6,2 (m, 3 H,  $SiCHCH_2$ ), 6,9—7,3 (m, 5 H,  $C_6H_5$ ).

MS (24 eV):  $m/e$  = 191 (7)  $M-CH_3$ , 178 (19)  $M-C_2H_4$ , 101 (100)  $M-C_8H_9$ , 75 (33)  $M-(C_8H_9 + C_2H_2)$ .

#### 1,3-Dibenzyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan (4a)

Man löst 30 g (0,17 mol) **2a** in 300 ml 96%igem Ethanol, versetzt mit einer Lösung von 0,3 g KOH in 30 ml Wasser, rührt 18 h bei Raumtemp., zieht das Lösungsmittel innerhalb ca. 5 h unterhalb 10°C im Ölpumpenvakuum ab, nimmt den Rückstand mit *Et* auf, wäscht die ether. Lösung mit gesätt. NaCl-Lösung neutral, zieht den *Et* ab und fraktioniert das Rohprodukt über eine *Vigreux*-Kolonne. Dabei fallen neben 12,5 g (44%) **3a**<sup>2</sup> noch 10,2 g (38%) **4a** an.

Sdp. 134—135°C/2 Torr,  $n_D^{20}$  1,5182,  $d_4^{20}$  0,9676. Lit.<sup>3b</sup>: 150—151°C/5,5 Torr, 1,5175, 0,9681.

$C_{18}H_{26}OSi_2$  (314,58). Ber. C 68,7, H 8,32, Si 17,9%,  $MR_E$  472,5,  $MR_L$  97,50.  
Gef. C 68,4, H 8,34, Si 16,9,  $MR_E$  477,6,  $MR_L$  98,55.

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  0,03 (s, 12 H,  $SiCH_3$ ), 2,04 (s, 4 H,  $ArylCH_2$ ), 6,8—7,3 (m, 10 H,  $C_6H_5$ ).

MS:  $m/e = 299$  (10)  $M-CH_3$ , 223 (100)  $M-C_7H_7$ , 207 (70)  $M-(C_7H_7 + CH_4)$ , 195 (15)  $M-(C_7H_7 + C_2H_5)$ , 179 (35) ( $207-C_2H_4$ ), 149 (11) ( $223-OSiC_2H_5$ ), 91 (53)  $C_7H_7$ .

Übergangssignale: 192,15 ( $223-CH_4 \rightarrow 207$ ), 154,79 ( $207-C_2H_4 \rightarrow 179$ ).

### 1,3-Dibenzyl-1,3-diethyl-1,3-dimethyl-disiloxan (4b)

Man rührt 4 g (0,02 mol) **1b** 1 d lang bei Raumtemp. mit 20 ml halbkonz. Salzsäure, fügt 20 ml *Et* hinzu, extrahiert die wäßrige Phase mit 20 ml *Et*, wäscht die vereinigten organ. Phasen mit verd. NaOH und mit Wasser, zieht das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand (3,1 g; 90%) destillierend über eine *Vigreux*-kolonne, wobei allerdings Ausbeuteverluste auftreten.

Sdp. 143 °C/1 Torr,  $n_D^{20}$  1,5197,  $d_4^{20}$  0,9696.

$C_{20}H_{30}OSi_2$  (342,63). Ber. C 70,1, H 8,83%,  $MR_E$  513,7,  $MR_L$  106,5.  
Gef. C 70,8, H 9,16,  $MR_E$  520,7,  $MR_L$  107,4.

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  0,07 (s, 6 H,  $SiCH_3$ ), 0,3—0,7 (m, 4 H,  $SiCH_2CH_3$ ), 0,8—1,1 (m, 6 H,  $SiCH_2CH_3$ ), 2,09 (s, 4 H,  $ArylCH_2$ ), 6,8—7,3 (m, 10 H,  $C_6H_5$ ).

MS:  $m/e = 341$  (1)  $M-H$ , 327 (1)  $M-CH_3$ , 313 (3)  $M-C_2H_5$ , 251 (100)  $M-C_7H_7$ , 223 (9)  $M-(C_7H_7 + C_2H_4)$ .

Übergangssignal: 198,12 ( $251-C_2H_4 \rightarrow 223$ ).

### 1,3-Diethyl-1,3-dimethyl-1,3-bis(phenethyl)-disiloxan (4c)

Darstellung analog **4b** aus 4,25 g (0,02 mol) **1c**<sup>2</sup>. Ausbeute 3,3 g (90%) Rohprodukt.

Sdp. 150 °C/0,1 Torr,  $n_D^{20}$  1,5121,  $d_4^{20}$  0,9567.

$C_{22}H_{34}OSi_2$  (370,69). Ber. C 71,3, H 9,25%,  $MR_E$  554,9,  $MR_L$  115,8.  
Gef. C 70,8, H 9,22,  $MR_E$  560,5,  $MR_L$  116,3.

$^1H$ -NMR:  $\delta$  0,07 (s, 6 H,  $SiCH_3$ ), 0,3—0,7 (m, 4 H,  $SiCH_2CH_3$ ), 0,8—1,1 (m, 10 H,  $SiCH_2CH_3 + SiCH_2CH_2-$ ), 2,64 (m, 4 H,  $ArylCH_2$ <sup>12</sup>), 6,9—7,3 (m, 10 H,  $C_6H_5$ ).

MS:  $m/e = 370$  (2)  $M^+$ , 355 (2)  $M-CH_3$ , 341 (100)  $M-C_2H_5$ , 265 (60)  $M-C_8H_9$ , 251 (77), 237 (68), 223 (8), 161 (65), 133 (48), 105 (34), 91 (25)  $C_7H_7$ .

Übergangssignale: 198,12 ( $251-C_2H_4 \rightarrow 223$ ), 177,47 ( $355-C_6H_5CHCH_2 \rightarrow 251$ ), 164,72 ( $341-C_6H_5CHCH_2 \rightarrow 237$ ), 109,87 ( $161-C_2H_4 \rightarrow 133$ ), 97,87 ( $265-C_6H_5CHCH_2 \rightarrow 161$ ), 82,89 ( $133-C_2H_4 \rightarrow 105$ ).

### 1,3-Dimethyl-1,3-bis(phenethyl)-1,3-divinyl-disiloxan (4d)

Darstellung analog **4a** mit 35,2 g (0,17 mol) **2d**, 375 ml Ethanol und 0,15 g KOH in 40 ml Wasser. Ausbeute 12,8 g (39%) **3d**<sup>2</sup> und 15,9 g (51%) **4d**.

Sdp. 153 °C/0,5 Torr,  $n_D^{20}$  1,5222,  $d_4^{20}$  0,9704.

$C_{22}H_{30}OSi_2$  (366,65). Ber. C 72,1, H 8,25, Si 15,3%,  $MR_E$  552,4,  $MR_L$  115,1.  
Gef. C 70,6, H 8,24, Si 14,7,  $MR_E$  558,1,  $MR_L$  115,3.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0,18 (s, 6 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0,98 (m, 4 H,  $\text{SiCH}_2\text{C}^{12}$ ), 2,66 (m, 4 H,  $\text{ArylCH}_2^{12}$ ), 5,5—6,4 (m, 6 H,  $\text{SiCHCH}_2$ ), 6,9—7,3 (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

MS:  $m/e = 366$  (0,2)  $M^+$ , 351 (1)  $M-\text{CH}_3$ , 338 (3,3)  $M-\text{C}_2\text{H}_4$ , 323 (1,6), 310 (4), 261 (55)  $M-\text{C}_8\text{H}_9$ , 233 (57), 205 (15), 157 (100)  $M-(\text{C}_8\text{H}_9 + \text{C}_8\text{H}_8)$ .

Übergangssignale: 297,23 ( $351-\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 323$ ), 284,32 ( $338-\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 310$ ), 208,00 ( $261-\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 323$ ), 180,36 ( $233-\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 205$ ).

#### Benzyl-chlor-dimethylgerman (8)

Man tropft in 1 h bei 25 °C 289 g (0,966 mol) Antimonpentachlorid zu einer Lösung von 45,7 g (0,345 mol) Tetramethylgerman in 300 ml *o*-Dichlorbenzol, rührt 1 h, destilliert bis zum Erscheinen des Lösungsmittelsiedepunkts alle leichter flüchtigen Produkte ab und fraktioniert diese noch einmal destillierend über eine *Vigreux*-kolonne. Ausbeute 57,2 g (96%) Dichlordimethylgerman (7), Sdp. 114—129 °C (NMR-spektroskop. rein). Dann tropft man 0,43 mol eines aus Benzylchlorid und Mg hergestellten *Grignardreagenzes*<sup>2</sup> unter Eiskühlung in 1,5 h zu 53,5 g (0,31 mol) 7 in 500 ml *Et*, rührt 15 h bei 25 °C und 6 h unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert, zieht das Lösungsmittel bei 60 Torr ab, versetzt den Rückstand mit 100 ml *PE*, filtriert erneut, destilliert zuerst den *PE* bei Normaldruck ab und dann das Rohprodukt fraktionierend über eine *Vigreux*-kolonne im Feinvakuum. Ausbeute 36,2 g (51%) 8.

Sdp. 71—72 °C/2 Torr,  $n_D^{20}$  1,5391,  $d_4^{20}$  1,2614.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClGe}$  (229,25). Ber. C 47,15, H 5,72, Cl 15,46%.  $\text{MR}_E$  347,3,  $\text{MR}_L$  56,17.  
Gef. C 47,34, H 5,69, Cl 16,06.  $\text{MR}_E$  352,8,  $\text{MR}_L$  56,94.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0,59 (s, 6 H,  $\text{GeCH}_3$ ), 2,62 (s, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6,9—7,3 (m, 5 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

MS<sup>13</sup>:  $m/e = 230$  (19)  $M^+$ , 215 (2)  $M-\text{CH}_3$ , 195 (10)  $M-\text{Cl}$ , 139 (100)  $M-\text{C}_7\text{H}_7$ , 109 (7)  $M-(2\text{CH}_3 + \text{C}_7\text{H}_7)$ , 91 (67)  $\text{C}_7\text{H}_7$ , 89 (7)  $\text{GeCH}_3$ .

#### 1,3-Dibenzyl-1,1,3,3-tetramethyl-digermoxan (9)

a) Man tropft eine Lösung von 4,58 g (0,02 mol) 8 in 20 ml *Et* unter Eiskühlung innerhalb 7 min zu einem Gemisch von 0,36 g (0,02 mol) Wasser, 1,86 g (0,02 mol) Anilin, 60 ml *Et* und 20 ml Aceton, rührt weitere 2 h bei 0 °C, filtriert von geringen Mengen an Niederschlag, wäscht das Filtrat dreimal mit 20 ml Wasser, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und chromatographiert den Rückstand an 25 g mit *PE* aufgeschlammtem Kieselgel. Ausbeute 2,0 g (50%).

b) Man tropft unter Rühren 11,7 g (0,051 mol) 8 zu 2,25 g (0,056 mol) NaOH in 10 ml Wasser, rührt 10 min weiter, extrahiert mit *PE*, wäscht den Extrakt mit Wasser neutral und trocknet ihn über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zieht dann das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand über eine *Vigreux*-kolonne. Ausbeute 6,8 g (66%).

Sdp. 125 °C/0,3 Torr,  $n_D^{20}$  1,5503,  $d_4^{20}$  1,2380.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Ge}_2\text{O}$  (403,49). Ber. C 53,57, H 6,49%.  $\text{MR}_E$  616,2,  $\text{MR}_L$  101,3.  
Gef. C 54,4, H 6,6,  $\text{MR}_E$  625,7,  $\text{MR}_L$  103,9.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0,19 (s, 12 H,  $\text{GeCH}_3$ ), 2,28 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6,8—7,3 (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

MS<sup>13</sup>:  $m/e = 389$  (3)  $M-\text{CH}_3$ , 313 (100)  $M-\text{C}_7\text{H}_7$ , 195 (5)  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

## Literatur

- <sup>1</sup> 2. Mitt.: *Wrobel D., Wannagat U.*, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- <sup>2</sup> 1. Mitt.: *Wrobel D., Tacke R., Wannagat U., Harder U.*, Chem. Ber., im Druck.
- <sup>3</sup> a) *Bott R. W., Eaborn C., Rushton B. M.*, J. Organomet. Chem. **3**, 455 (1965);  
b) *Vdovin V. M., Nametkin N. S., Finkelstein E. Sh., Oppengein V. D.*, Izv. Akad. Nauk SSSR **1964**, 458.
- <sup>4</sup> *Eaborn C., Walton D. R., Chan M.*, J. Organomet. Chem. **9**, 251 (1967).
- <sup>5</sup> Diplomarbeit *Münstedt R.*, Techn. Universität Braunschweig 1981.
- <sup>6</sup> *Sakurai H., Kira M., Ochiai M.*, Chem. Letters **1972**, 87.
- <sup>7</sup> *Bunnett J. F., Davies G. T., Tanida H.*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1606 (1962).
- <sup>8</sup> *Berman L., Hall R. H., Pyke R. G., Wright F. G.*, Can. J. Chem. **30**, 541 (1952).
- <sup>9</sup> *Schmidt M.*, Pure Appl. Chem. **13**, 15 (1966).
- <sup>10</sup> Einzelheiten siehe Diplomarbeit (1979) und Dissertation (1981) *Wrobel D.*, Techn. Universität Braunschweig.
- <sup>11</sup> Molrefraktion  $MR_E$  nach *Eisenlohr*,  $MR_L$  nach *Lorentz-Lorenz*.
- <sup>12</sup> Signalschwerpunkt im AA'XX'-System.
- <sup>13</sup> Jeweils stärkster Peak im Isotopenmuster.