

Sila-Riechstoffe und Riechstoffe-Isostere. 11. Mitt. [1] Vergleich von Carbinolen und Silanolen mit Thiocarbinolen und Silanthiolen**

Ulrich Wannagat^{a,*}, Volker Damrath^a, Andreas Schliephake^a
und Ulrich Harder^b

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität
Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

^b Haarmann & Reimer GmbH, D-3450 Holzminden 1,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 7. August 1986. Angenommen 21. August 1986)

*Sila-Substituted Perfumes and Isosteric Compounds of Perfumes. XI.
Comparison of Carbinols and Silanols with Thiocarbinols and Silanethiols*

The thiocarbinols $RC(CH_3)_2SH$ with $R = C_6H_5CH_2$ and $C_6H_5CH_2CH_2$ were prepared via reactions 2–5 and compared in their odors (very unpleasant) with the fragrances of the analogous carbinols $RC(CH_3)_2OH$ and silanols $RSi(CH_3)_2OH$. Silanethiols, prepared by reactions 6–8, smell less unpleasant than thiocarbinols but decompose easily in the presence of catalytic amounts of ammonium salts (eq. 9). Very pure hexenyl-methyl-vinylsilanethiol (“silathiolinalool”) decomposes contrarily under cyclization to a 1-sila-2-thia-cyclopentane derivative (E 1). The differences of odors, in spite of very similar structures, are discussed in the light of the theory of *Amoore* (“Size and structure of molecules rule their odor qualities”).

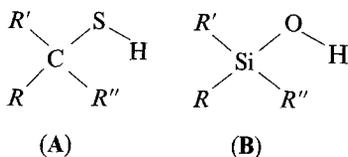
(Keywords: *Sila-Perfumes; Thiocarbinols; Silanethiols; Silathiolane; Olfactory theories*)

Einführung

Nach der heute vorherrschenden Riechstofftheorie von *Amoore* [2] bestimmen Größe und Gestalt der Molekeln deren Duftigenschaften. Im Rahmen einer größer angelegten Untersuchungsreihe [3] wollten wir u. a. prüfen, wie weit diese Theorie auch für isostere Molekeln solcher Stoffe gilt, die in natürlichen Blüendüften vorhanden sind. Wir hatten zuvor erkannt, daß der Austausch des endständig-funktionellen Kohlenstoff-

** Prof. DDDr. DDr. h. c. *Viktor Gutmann* zum 65. Geburtstag gewidmet.

atoms — wie z. B. in Linalool (Maiglöckchengeruch) — gegen ein Siliciumatom nur eine geringfügige Verschiebung des Duftspektrums hervorruft (Sila-Linalool: „Hyazinthengeruch“ [4, 5]). Isostere Molekeln besitzen in der Regel sehr ähnliche physikalische und strukturelle Eigenschaften, bedingt durch gleiche Anordnung der Valenzelektronen bei praktisch gleicher Gesamtmasse. Dies wird normalerweise durch Austausch zweier aneinander gebundener Atome gegen ihre *Perioden*-nachbarn bewirkt, wobei die Summe der Ordnungszahlen konstant bleiben muß (z. B. $\dots_5\text{B}-_7\text{N}\dots_6\text{C}-_6\text{C}\dots$ oder $\dots_6\text{C}-_8\text{O}/\dots_7\text{N}-_7\text{N}\dots$). Eine gewisse Art von Isosterie kann nun auch durch Austausch zweier aneinander gebundener Atome gegen ihre *Gruppennachbarn* unter Erhalt der Ordnungszahlsumme entstehen. Ein solches System $\dots_6\text{C}-_{16}\text{S}\dots_{14}\text{Si}-_8\text{O}\dots$ schien für den oben angeführten Zweck der Überprüfung der Theorie von *Amoore* besonders geeignet. Isostere CS/SiO-Molekeln **A** und **B** (mit identischem *R*, *R'* und *R''*)



R' stets CH_3

R'' = CH_3 (**a**) oder CHCH_2 (**b**)

R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (**1**) oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ (**2**) oder $(\text{CH}_3)_2\text{CCHCH}_2\text{CH}_2$ (**3**)

z. B. **B3b** = Sila-Linalool

sollten sich in ihrer Gestalt nur geringfügig unterscheiden: leichte Verdickung im Bereich Si, geringfügige Verengung im Bereich O bei $RR'R''\text{SiOH}$ gegenüber $RR'R''\text{CSH}$ (Abstände SiC 188, CC 154, *van der Waals*-Radien O 140, S 180, Gesamtbindungs-längendistanz $\text{C}_{(R)}-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 450, $\text{C}_{(R)}-\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 470 [pm]). Diese Abweichungen der Molekel-formen innerhalb beider Isostere sind geringer als jene beim Austausch von $R'' = \text{CH}_3$ durch CHCH_2 oder CH_2CH_3 in $RR'R''\text{SiOH}$, der zu kaum wahrnehmbaren Änderungen der Duftqualitäten geführt hatte. Nach der Theorie von *Amoore* sollten somit die $RR'R''\text{CSH}$ ähnlich wie die analogen $RR'R''\text{SiOH}$ riechen.

In diesem Zusammenhang interessierte weiterhin das Duftspektrum der noch unbekanntenen $RR'R''\text{SiSH}$ -Molekeln.

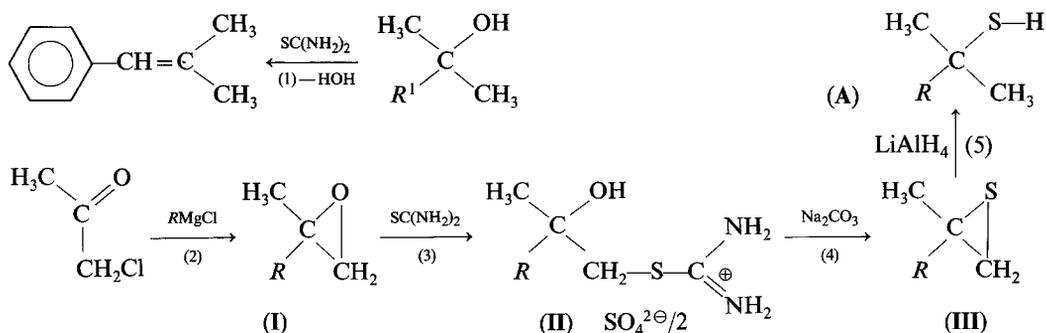
Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Thiocarbinole und der Silanthiole

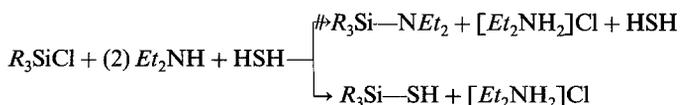
Die zur Darstellung primärer Thiole übliche Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Schwefelwasserstoff bzw. Natriumhydrogensulfid führt bei tertiären

Alkylhalogeniden fast ausschließlich zu Eliminierungsprodukten. Auch die häufig verwendete indirekte Umsetzung tertiärer Alkohole in Thiole durch Umsetzung mit Thioharnstoff in 48%igem HBr und anschließende Spaltung der Thiuroniumsalze **II** mit Alkali oder Aminen [6] ergab im Falle des 2-Methyl-1-phenyl-2-propanols nur 2-Methyl-1-phenylpropen (Rk. 1). Geht man anstelle der tertiären Alkohole von entsprechenden Epoxiden (Oxiranen) **I** aus, die sich leicht aus Chloraceton durch *Grignard*reaktion darstellen lassen (Rk. 2), erhält man mit Thioharnstoff in schwefelsaurem Medium infolge nebeneinander ablaufender S_N2 - und S_N1 -Reaktionen Reaktionsprodukte mit nicht eindeutig festzulegender Struktur [7].

In unserem Fall bildeten sich in guten Ausbeuten offensichtlich die Thiuroniumsalze **II** (Rk. 3), die in wäßriger Natriumcarbonatlösung glatt in die Epithioverbindungen (Thiirane) **III** übergingen (Rk. 4). Diese ließen sich mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem *THF* regioselektiv durch hydrierende Spaltung einer CS-Bindung in die Thiocarbinole **A** überführen (Rk. 5).

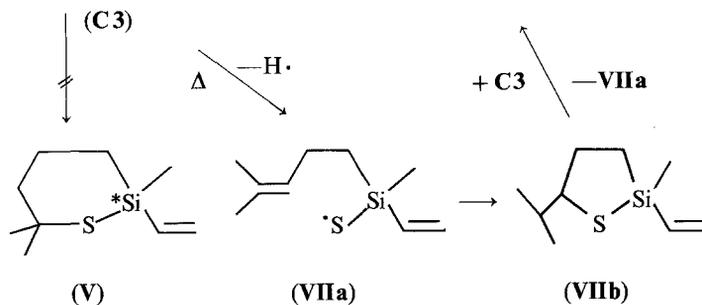
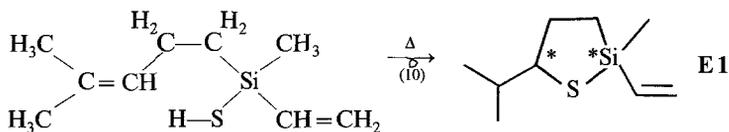
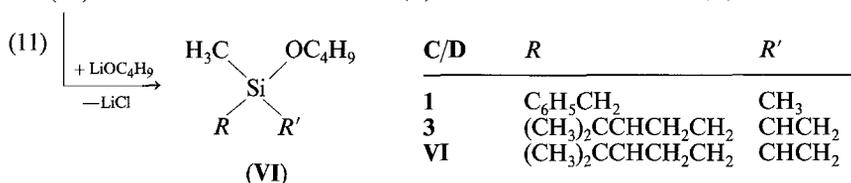
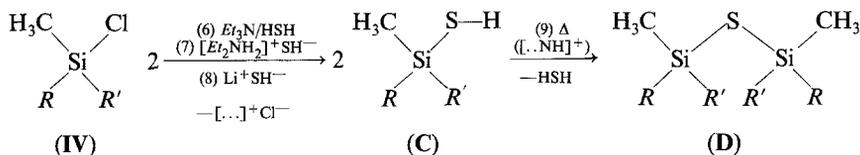


Chlorsilane reagieren so gut wie gar nicht mit Schwefelwasserstoff: $R_3\text{SiCl} + \text{HSH} \rightleftharpoons R_3\text{SiSH} + \text{HCl}$. Erst in Gegenwart von *tert.* Aminen erfolgt Umsetzung gemäß $R_3\text{SiCl} + \text{HSH} + R_3\text{N} \rightarrow R_3\text{SiSH} + [R_3\text{NH}]\text{Cl}$. Silanthiole mit $R = \text{Phenyl}$ [8] oder Benzyl [9] lassen sich auf diese Weise einfach darstellen. Mit kleineren aliphatischen Gruppen erfolgt jedoch noch raschere Kondensation zu Disilthianen: $2 R_3\text{SiSH} \rightarrow \text{HSH} + R_3\text{SiSSiR}_3$ als im Falle analoger Silanole zu Disiloxanen. Schneller und praktisch quantitativ verläuft die Umsetzung zu Silanthiolen mit Hydrogensulfidionen, wie sie sich aus H_2S und Butyllithium [10] oder mit Diethylamin [11] bilden: $R_3\text{SiCl} + \text{SH}^- \rightarrow R_3\text{SiSH} + \text{Cl}^-$. Erstaunlich ist dabei, daß im Falle des Diethylamins die konkurrierende Bildung einer SiN-Verbindung nicht auftritt:



Dies hängt offensichtlich damit zusammen, daß Diethylamin mit H_2S , z. B. in Chloroform, quantitativ in das Hydrogensulfid $[\text{Et}_2\text{NH}_2]\text{SH}$ übergeht, was bei Triethylamin nicht der Fall ist [11].

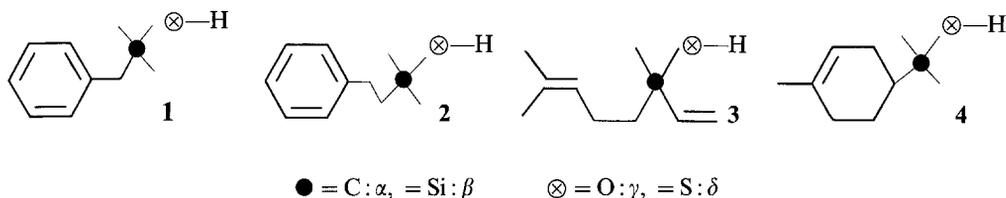
In den von uns untersuchten Beispielen bildeten sich die Silanthiole **C 1** und **C 3** mit $[Et_2NH_2]SH$ in Chloroform (Rk. 7) bei 20 °C exotherm und quantitativ in wenigen Minuten, während die Reaktion (6) mit Et_3N/H_2S bei 50 °C nur zum Disilthian **D** führte. Das Benzylidimethylsilanthiol **C 1** ging jedoch schon beim Konzentrieren der Lösung bei 20 °C (Feinvakuumdestillation oder Vertreiben des Lösungsmittels im Stickstoffstrom) in das Disilthian **D 1** über, erst recht dann, wenn die Temperatur erhöht wurde (Rk. 9). Das Hexenyl-methyl-vinylsilanthiol **C 3** blieb zwar beim Konzentrieren bei Raumtemperatur stabil. Destillationsversuche zur Reindarstellung zwecks einwandfreier Geruchsanalyse ließen es jedoch schon unterhalb 50 °C in das Disilthian **D 3** übergehen. Verantwortlich für die Kondensation zu Disilthianen scheinen verbleibende geringe Reste an Alkylammoniumionen $[Et_3NH]^+$ bzw. $[Et_2NH_2]^+$ zu sein. Stellt man nämlich **C 3** über Rk. 8 mit $LiSH$ her, so erfolgt nunmehr beim Versuch der destillativen Aufarbeitung des Rohprodukts eine bisher bei Silanthiolen nicht beobachtete intramolekulare Ringschlußbildung gemäß Rk. 10 zu einem 1-Sila-2-thiacyclopentan („Silathiolan“).



Die Ringschlußbildung unter Addition der SH-Gruppe an die terminale C=C-Bindung in **C 3** verläuft nicht nach der Regel von *Markownikow*, wobei ein Sechsringsystem **V** hätte entstehen müssen. Wahrscheinlich ist ein radikalischer Mechanismus: das beim Erwärmen gebildete Thiyl-Radikal **VII a** kann die γ -ständige Doppelbindung angreifen, das so intermediär gebildete Radikal **VII b** reagiert in einem Kettenfortpflanzungsschritt mit einem weiteren Silanthiolmolekül **C 3** unter H-Übertragung zum Silathiolan **E 1**.

Das Verhalten des Sila-Thiolinalools **C 3** steht in direkter Analogie zu Reaktionen von β,γ -ungesättigten Thiolen, die beim Erwärmen in Thiolane übergehen [12]. Eine derartige Cyclisierung wurde beim Sila-Linalool unter gleichen Bedingungen nicht beobachtet [2]; offensichtlich, weil die Homolyse der OH-Bindung schwieriger als die der SH-Bindung ist (ΔH von $R\text{-EI-H} \rightarrow R\text{-EI}\cdot + \text{H} = \sim 340$ [kJ mol⁻¹] für EI = S und ~ 460 [kJ mol⁻¹] für EI = O und R = aliphatische Gruppen).

Geruchsbeurteilung



Die beiden Thiocarbinole **A 1** (= $1\alpha\delta$) und **A 2** (= $2\alpha\delta$) besitzen einen sehr unangenehmen, langanhaltenden Geruch. Ein einziger verschütteter Tropfen der reinen Substanz **A 1** war über 60 Stunden lang über zwei Stockwerke eines Laboratoriums hinweg wahrnehmbar. In starker, nicht definierter Verdünnung riechen sie dagegen grün-gemüseartig bis aromatisch-fruchtig. In dieser Hinsicht entsprechen sie dem Thio- α -Terpineol [13] (= 1-*p*-Menthen-8-thiol; $4\alpha\delta$), das in geringer Konzentration (ppb-Bereich) im Grapefruit-Saft vorkommt und in adäquater Verdünnung dem Aroma des ursprünglichen frischen Grapefruit-Saftes gleicht, in reiner Form aber extrem stark und übelkeitserregend riecht. Auch das Thiolinalool **A 3** (= $3\alpha\delta$) besitzt in verdünntem Zustand frische, fruchtige Riech- und Geschmacksstoffeigenschaften, darunter eine bittere Grapefruit-Note. In konzentrierter Form erinnert es eher an Röstnoten (*Poulet*) [14].

Von den empfindlichen Silanthiolen konnten keine exakten Duftanalysen durchgeführt werden, da eine Reinstdarstellung nicht gelang. Vom Benzyl dimethylsilanthiol **C 1** (= $1\beta\delta$) geht aber ein nachhaltiger Geruch nach angebranntem Gummi und gerösteten Kaffeebohnen aus. Auch das Sila-Thiolinalool **C 3** (= $3\beta\delta$) riecht anfangs röstartig, bald jedoch infolge

Hydrolyse nach Schwefelwasserstoff und Sila-Linalool (Hyazinthenduft):
 $RR'R''SiSH + HOH \rightarrow RR'R''SiOH + HSH$.

Die Carbinole 1—4 $\alpha\gamma$ mit ihren ausgesprochen blütigen Wohlgerüchen (Rose, Maiglöckchen, Flieder) erfahren bei der Substitution des C gegen Si (\rightarrow 1—4 $\beta\gamma$) oder des O gegen S (\rightarrow 1—4 $\alpha\delta$) oder des C und O gegen Si und S (\rightarrow 1, 3 $\beta\delta$) nur unwesentliche strukturelle Veränderungen. Während sich aber beim Ersatz von C gegen Si die Duftigenschaften nicht wesentlich ändern (blütig; erdige Beinoten), erfolgt beim Ersatz von O gegen S ein geradezu dramatischer Wechsel zu Übelkeit erregenden Gerüchen. Dies steht mit der Theorie von *Amoore* in Widerspruch und läßt sich nur so deuten, daß von der SH-Gruppe aus völlig andere Rezeptorsysteme angesprochen werden müssen. Es könnte sich dabei um Übergangsmetalle in koordinativen Zentren handeln, die SH-, aber auch NH₂-Gruppen (fischige Noten) leicht koordinativ binden und vor allem Warnfunktionen ausüben, wenn eine Schwellenkonzentration der Duftstoffe überschritten wird. Bleibt diese Konzentration gering, so sprechen nur noch die *Amooreschen* Rezeptoren an, die primär von Größe und Gestalt der Molekeln bestimmt werden.

Geruchsqualifizierung (durch U. Harder)

*Benzyl*dimethylthiocarbinol (A 1; 1 $\alpha\delta$)

Konzentrat: extremer, unangenehmer, haftender Gestank (nach Schweinestall). In nicht definierter Verdünnung: grün-gemüseartig mit typisch „sulfidischer“ Komponente (an Rettich, Kohl und Lauch, im Grünteil auch an Heptincarbonsäuremethylester erinnernd), daneben deutliche Note nach Fuchsbau (ähnlich Thioglykolsäure, aber animalischer).

2-Phenylethyl-dimethylthiocarbinol (A 2; 2 $\alpha\delta$)

Konzentrat: sehr stark, unangenehm nach Katzenurin. In nicht definierter Verdünnung: schöne Note nach Cassis, Buccoblättern und wilder Minze; in dieser Form für die Parfümerie nicht uninteressant.

Experimenteller Teil [15]

1-Benzyl-1-methyloxiran (I1)

Nach [16] mit 37% Ausbeute; Sdp. 67°C/7 mbar [Lit. [16] 20.5%; 90°C/13 mbar].

1-Methyl-1-(2-phenylethyl)-oxiran (I2)

Nach [16] mit 61% Ausbeute; Sdp. 68—70°C/1.5 mbar [Lit. [16] 13%; 105°C/13 mbar]. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (s, 3H, CH₃), 1.85 (m, 2H, CCH₂C), 2.6 (s, 2H, OCH₂), 2.75 (m, 2H, ArCH₂), 7.15 (m, 5H, ArH).

1-Benzyl-1-methylthiiran (III 1)

Man tropft unter Rühren bei 5 °C langsam 5 g (34 mmol) **II 1** zu einer Mischung von 2.57 g (34 mmol) Thioharnstoff, 18 ml Wasser und 1.01 ml (17.5 mmol) Schwefelsäure und rührt 14 h bei 20 °C weiter. Der gebildete Niederschlag des Thiuroniumsalzes **II 1** wird abgentscht, mit wenig Wasser gewaschen und bei 40 °C/0.01 mbar getrocknet [6 g (65%), Schmp. 126 °C]. Man schlämmt ihn in 70 ml Wasser auf, gibt allmählich eine Lösung von 2.4 g (22 mmol) Natriumcarbonat in 12 ml Wasser hinzu, rührt 1 h bei 20 °C, wobei sich die Mischung weitgehend klärt, danach 1 h bei 50 °C, extrahiert dreimal mit je 50 ml Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Ethers ergibt eine frakt. Vakuumdestillation 2.55 g (71%) **III 1**.

Farblose Flüssigkeit; Sdp. 47–49 °C/0.07 mbar; n_D^{20} 1.5342.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.5$ (s, 3 H, CH_3), 2.45 (d, 2 H, SCH_2 , $^3J = 6$ Hz), 2.97 (AB, 2 H, ArCH_2 , $^2J = 13.4$ Hz), 7.2 (m, 5 H, ArH). MS: $m/e = 164$ (87, M^+), 149 (36, $M-\text{CH}_3$), 117 (80, $M-\text{SCH}_3$), 91 (100, C_7H_7^+), 73 (47, $M-\text{C}_7\text{H}_7$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$ (164.26). Ber. C 73.12 H 7.36 S 19.52.

Gef. C 73.15 H 7.37 S 19.45.

1-Methyl-1-(2-phenylethyl)thiiran (III 2)

Bei der Darstellung analog **III 1** bilden sich aus **I 2** 75% an Thiuroniumsalz **II 2** [Schmp. 143 °C] und daraus mit 81% Ausbeute das Thiiran **III 2**.

Farblose Flüssigkeit; Sdp. 65 °C/1 mbar; n_D^{20} 1.5271.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65$ (s, 3 H, CH_3), 2.0 (m, 2 H, CCH_2C), 2.3 (s, 2 H, SCH_2), 2.75 (m, 2 H, ArCH_2), 7.1 (m, 5 H, ArH). MS: $m/e = 178$ (63, M^+), 163 (2, $M-\text{CH}_3$), 131 (86, $M-\text{SCH}_3$), 91 (100, C_7H_7^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}$ (178.29). Ber. C 74.10 H 7.91 S 17.98.

Gef. C 73.95 H 7.89 S 17.91.

2-Methyl-1-phenyl-2-propanthiol (A 1)

Man tropft eine Lösung von 1.0 g (6.1 mmol) **III 1** in 20 ml *THF* zu einer siedenden Mischung von 0.12 g (3.1 mmol) LiAlH_4 in 5 ml *THF*, rührt 1 h unter Rückflußsieden, kühlt auf 0 °C ab, gibt vorsichtig 6 ml Wasser zu, rührt weitere 10 min, extrahiert mit insgesamt 30 ml Ether, wäscht die vereinigten Ether-Phasen zweimal mit gesättigter NaCl -Lösung, trocknet mit MgSO_4 , destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und dann fraktionierend das unter Zugabe von 5 mg 2-*t*-Butyl-4-methoxyphenol stabilisierte Rohprodukt. Ausbeute 0.7 g (69%) **A 1**.

Farblose, überriechende Flüssigkeit; Sdp. 54 °C/0.4 mbar; n_D^{20} 1.5153.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.4$ (s, 6 H, CH_3), 1.7 (s, 1 H, SH), 2.9 (s, 2 H, CH_2), 7.2 (m, 5 H, ArH). IR (Film): 2 570 cm^{-1} ($\nu \text{S-H}$). MS: $m/e = 166$ (52, M^+), 151 (4, $M-\text{CH}_3$), 133 (40, $M-\text{SH}$), 91 (93, C_7H_7^+), 75 (100, $M-\text{C}_7\text{H}_7$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}$ (166.28). Ber. C 72.23 H 8.49 S 19.28.

Gef. C 72.18 H 8.51 S 19.34.

2-Methyl-4-phenyl-2-butanthiol (A 2)

Darstellung analog **A 1** aus **III 2**. Ausbeute 53%.

Farblose, überriechende Flüssigkeit; Sdp. 65 °C/0.35 mbar; n_D^{20} 1.5112.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 6 H, CH_3), 1.70 (s, 1 H, SH), 1.85 (m, 2 H, CCH_2), 2.75 (m, 2 H, ArCH_2), 7.1 (m, 5 H, ArH). IR (Film): 2 570 cm^{-1} ($\nu \text{S-H}$).

MS: $m/e = 180$ (62, M^+), 146 (64, $M-SH_2$), 131 (87, 146- CH_3), 91 (100, $C_7H_7^+$).

$C_{11}H_{16}S$ (180.31). Ber. C 73.27 H 8.94 S 17.78.
Gef. C 73.33 H 9.06 S 17.74.

*Benzyl*dimethylsilanthiol (**C1**)

(Rk. 7) Zu einer Lösung von 7.8 g (107 mmol) Diethylamin in 50 ml Chloroform leitet man 10 min lang unter starkem Rühren Schwefelwasserstoff ein, tropft danach 18.45 g (100 mmol) Benzyl-chlor-dimethylsilan hinzu, versetzt nach wenigen min mit 250 ml Diethylether, filtriert vom Niederschlag durch eine Umkehrfritte, vertreibt die Lösungsmittel im Stickstoffstrom oder destilliert sie bei Raumtemperatur im Vakuum ab, fügt 200 ml *n*-Pentan hinzu und filtriert vom nachgefallenen Niederschlag an Ammoniumsalzen. Danach destilliert man zuerst das *n*-Pentan bei Raumtemperatur ab und dann das Produktgemisch fraktionierend im Feinvakuum. **C1** befindet sich in der 1. Fraktion (Ausbeute 1.8 g; 10%), ist jedoch bereits zu etwa 15% mit **D1** verunreinigt.

Farblose Flüssigkeit, intensiver Geruch. Sdp. 33 °C/0.0066 mbar.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.2$ (s, 1 H, SH; stark konzentrationsabhängig), 0.25 (s, 6 H, CH_3), 2.26 (s, 2 H, CH_2), 6.9—7.1 (m, 5 H, C_6H_5). IR (Film): 2555 cm^{-1} (ν SH) in Übereinstimmung mit $C_9H_{14}SSi$ (**C1**).

Methyl-(4-methyl-3-pentenyl)-vinylsilanthiol (C3)

C3 bildet sich bei der Darstellung gemäß Rk. 7 analog **C1** praktisch quantitativ, geht aber beim Versuch der destillativen Reinigung vollständig in **D3** über.

Farblose, intensiv riechende Flüssigkeit.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.2$ (s, 1 H, SH), 0.4 (s, 3 H, $SiCH_3$), 0.7—1.2 (m, 2 H, $SiCH_2$), 1.7 und 1.8 [2s, 6 H, = $C(CH_3)_2$], 1.9—2.5 (m, 2 H, CCH_2C), 4.9—5.3 (m, 1 H, =CH), 5.5—6.5 (m, 3 H, $SiCH=CH_2$).

1,3-Dibenzyl-1,1,3,3-tetramethyl-disilthian (D1)

D1 entsteht mit einer Ausbeute von ca. 80% gemäß Rk. 9 bei dem Versuch, das nach Rk. 7 entstandene **C1** durch Destillation zu reinigen.

Wachsartige, weiße Kristalle. Schmp. 31 °C, Sdp. 136 °C/0.0026 mbar.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.21$ (s, 12 H, CH_3), 2.21 (s, 4 H, $ArCH_2$), 6.7—7.1 (m, 10 H, C_6H_5). MS: $m/e = 315$ (3, $M-CH_3$), 299 (1, 315- CH_4), 239 (100, $M-C_7H_7$), 223 (63, 239- CH_4), 149 (80, $BzMe_2Si^+$), 133 (34, 149- CH_4).

$C_{18}H_{26}SSi_2$ (330.63). Ber. C 65.39 H 7.92 S 9.70 Si 16.99.
Gef. C 65.39 H 8.09 S 9.7 Si 17.1.

1,3-Dimethyl-1,3-bis(4-methyl-3-pentenyl)-1,3-divinyl-disilthian (D3)

(a) Gemäß Rkk. 6/9 leitet man in eine auf 50 °C erwärmte Lösung von 10 g (53 mmol) Chlor-methyl-(4-methyl-3-pentenyl)-vinylsilan (**IV**) [5] und 5.55 g (55 mmol) Triethylamin in 150 ml Benzol 2.5 h lang H_2S ein, rührt noch 1 h unter Rückflußsieden, kühlt auf 20 °C ab, filtriert vom gebildeten Niederschlag an Triethylammoniumchlorid, wäscht mit wenig Benzol nach, engt das Filtrat ein und destilliert das leicht trüb gewordene Rohprodukt über eine kurze *Vigreux*-kolonne. Ausbeute 5.8 g (65%) **D3**.

(b) Beim Versuch, das gemäß Rk. 7 gebildete **C 3** destillativ zu reinigen, geht dieses praktisch quantitativ gemäß Rk. 9 in **D 3** über.

Farblose, etwas feuchtigkeitsempfindliche, ölige Flüssigkeit.

Sdp. 142 °C/0.04 mbar; n_D^{20} 1.5058.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 0.6$ (s, 6 H, SiCH_3), 0.9—1.3 (m, 4 H, SiCH_2), 1.75 (s, 6 H, CCH_3), 1.84 (s, 6 H, CCH_3), 2.0—2.6 (m, 4 H, CCH_2C), 5.1—5.45 (m, 2 H, =CH), 5.55—6.35 (m, 6 H, SiCHCH_2). MS: $m/e = 338$ (13, M^+), 323 (2, $M-\text{CH}_3$), 310 (7, $M-\text{C}_2\text{H}_4$), 255 (68, $M-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 227 (82, 255- C_2H_4), 153 [100, $(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3)\text{Si}^+$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{SSi}_2$ (338.70). Ber. C 63.83 H 10.12 S 9.47 Si 16.58.

Gef. C 63.24 H 10.07 S 9.65 Si 16.20.

1-Methyl-3-isopropyl-1-vinyl-1-silathiolan (E 1)

(Rk. 10) Man leitet unter Rühren und Eiskühlung 2.5 h lang einen kräftigen H_2S -Strom durch 100 ml einer 0.8 molaren Butyllithiumlösung in Hexan, wobei LiSH ausfällt, tropft hierzu eine Lösung von 10 g (53 mmol) **IV** in 10 ml Hexan, rührt weitere 48 h bei 20 °C, dekantiert die überstehende Lösung ab, destilliert davon bei 20 °C/20 mbar das Lösungsmittel ab und dann das Rohprodukt fraktionierend über eine *Vigreux*-kolonne. Die Hauptfraktion bei 56—57 °C/3.5 mbar enthält wohl **E 1**, ist aber noch etwas mit **VI** verunreinigt und muß einer erneuten Destillation über eine Spaltrohrkolonne unterworfen werden. Hierbei fallen als 1. Fraktion 4.8 g (49%) **E 1** an. Es handelt sich dabei um ein Gemisch zweier diastereomerer Racemate.

Farblose Flüssigkeit; Sdp. 56—57 °C/4 mbar, n_D^{20} 1.5038.

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz; CDCl_3): $\delta = 0.38$ bzw. 0.42 (2 s, 3 H, SiCH_3), 0.56—1.47 (m, 2 H, SiCH_2C), 0.96 bzw. 1.01 [2 d, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz], 1.47—1.95 (m, 2 H, CCH_2C), 1.95—2.35 (m, 1 H, C_2CHC), 2.71—3.20 (m, 1 H, SCH), 5.51—6.44 (m, 3 H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): $\delta = -0.7$ (q, SiCH_3), 16.1 bzw. 16.5 (2 t, SiCH_2), 20.8 bzw. 20.9 [2 q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 32.2 (t, CCH_2C), 34.5 (d, C_2CHC), 59.9 bzw. 60.1 (2 d, SCHC), 133.4 bzw. 133.5 (2 t, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 137.2 (d, $\text{SiCH}=\text{C}$). MS: $m/e = 186$ (53, M^+), 171 (9, $M-\text{CH}_3$), 158 (13, $M-\text{C}_2\text{H}_4$), 143 (100, $M-\text{C}_3\text{H}_7$), 115 (89, 143- C_2H_4).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{SSi}$ (186.39). Ber. C 58.00 H 9.73 S 17.20 Si 15.07.

Gef. C 58.16 H 9.54 S 16.7 Si 14.4.

Butoxy-methyl-(4-methyl-3-pentenyl)-vinylsilan (VI)

VI fiel bei der Darstellung von **E 1** über Rk. 8 als Verunreinigung an, offensichtlich infolge von gealterter Butyllithiumlösung, die dabei zum geringen Teil in Butoxylithium übergegangen war, und folgte bei der Aufarbeitung von **E 1** durch frakt. Destillation über eine Spaltrohrkolonne diesem als 2. Fraktion in einer Menge von 0.6 g (5%).

Farblose Flüssigkeit; Sdp. 62 °C/1 mbar. MS: $m/e = 226$ (2, M^+), 211 (10, $M-\text{CH}_3$), 198 (86, $M-\text{C}_2\text{H}_4$), 183 (70, 198- CH_3), 169 (13, $M-\text{C}_4\text{H}_8$), 155 (48, 211- C_4H_8), 143 (100, $M-\text{C}_6\text{H}_{12}$). $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OSi}$ (226.43).

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie wie der Bayer AG (Leverkusen) für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] 10. Mitt.: *Münstedt R, Wannagat U* (1985) *Monatsh Chem* 116: 693
- [2] *Amoore JE* (1970) *Molecular basis of odor*. C.C. Thomas Publishers, Springfield
- [3] *Wannagat U* (1984) *Nachr Chem Tech Labor* 32: 717
- [4] *Wrobel D, Tacke R, Wannagat U, Harder U* (1982) *Chem Ber* 115: 1694
- [5] *Wrobel D, Wannagat U* (1982) *Liebigs Ann Chem* 1982: 734
- [6] *Lee DF, Saville B, Trego BR* (1960) *Chem Ind* 1960: 868
- [7] *Wohl RA* (1974) *Chimia* 28: 1
- [8] *Etienne Y* (1953) *Bull Soc Chim France* 1953: 791
- [9] *Fehér F, Holler G* (1967) *Z Naturforsch* 22 b: 1223
- [10] *Champetier G, Etienne Y, Kullmann R* (1952) *Compt Rend Sér C* 234: 1985
- [11] *Falius HH, Schliephake A*, unveröffentlicht
- [12] *Dragonneau M, Vialle J* (1974) *Tetrahedron* 30: 415
- [13] *Demole E, Enggist P, Ohloff G* (1982) *Helv Chim Acta* 65: 1785
- [14] *Sigg-Grütter T, Wild J* (1974) In: L Givaudan & Cie, Vernier-Genf, Dtsch Pat Offenleg 2404154, Az P 2404154.1 vom 8. 8. 1974
- [15] Einzelheiten siehe Dissertation *Damrath V* (1984) *Techn Univ Braunschweig*
- [16] *Ramart-Lucas M, Labanne L* (1931) *Ann Chim* 16: 282