

Sila-Riechstoffe und Riechstoff-Isostere, 13. Mitt. [1]. *Grimmsche* Hydridisostere im Bereich der Duftstoffklasse des Linalools

U. Wannagat¹, V. Damrath¹ und U. Harder²

¹ Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
D-38106 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

² Haarmann & Reimer GmbH, D-37603 Holzminden 1, Bundesrepublik Deutschland

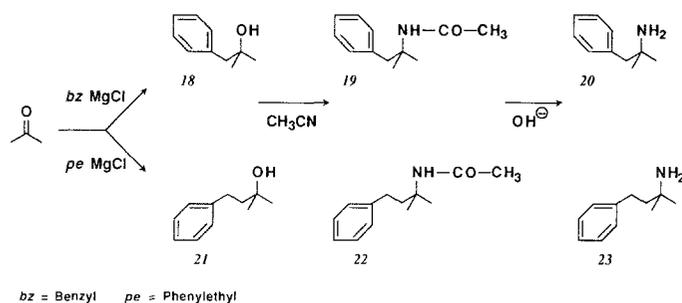
Isosteric Compounds according to the Hydride Principle of *Grimm* in the Range of Linalool Scents

Summary. Substitution of the $(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}$ group by $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}$ in linalool as well as by the $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$ group in linalool and in sila-linalool does not lead to noticeable changes of their scent qualities. On the contrary, substitution of the OH group at the tertiary C atom by NH_2 or CH_3 – hydride isosteric to OH according to *Grimm* – affords fishy or etheric instead of the original flowery smells thus indicating a transition to different basic classes of odor. Similar results were obtained with the linalool-like scents of benzyldimethylcarbinol and phenylethyldimethylcarbinol. Therefore the theory of *Amoore*, after which only shape and size of molecules are ruling their odor qualities, must be called in question.

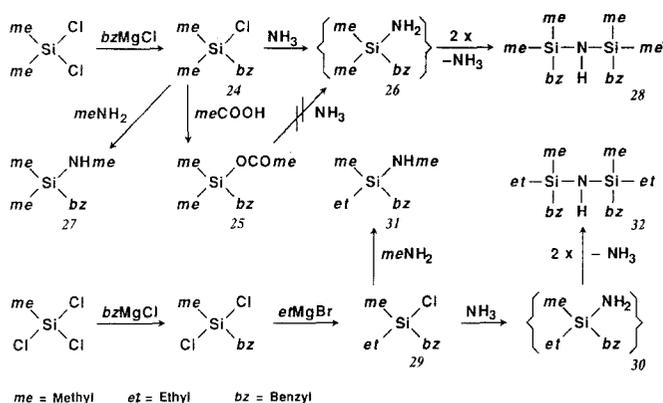
Keywords. Perfumes; Sila Perfumes; Isosteric Compounds; Silazanes; Olfactoric Theories.

Einleitung

In Fortführung vorangehender Arbeiten [1] zur Überprüfung des Konzepts von *Amoore* [2], wonach vornehmlich Größe und Gestalt eines Moleküls dessen Dufteigenschaften bestimmen sollen, stellten wir uns die Aufgabe, durch Variation von Duftstoffen der Linalool-Klasse unter Heranziehung der *Grimmschen* Hydridverschiebungsprinzips [3] weitere Aussagen zu erhalten. Nach diesem Prinzip besitzen Verbindungen, in denen ein Elementatom der 4. bis 7. Hauptgruppe durch ein um eine Ordnungszahl niedrigeres Elementatom, vermehrt durch eine zusätzliche Bindung an Wasserstoff, ersetzt ist, weitgehend ähnliche molekulare und stoffliche Eigenschaften. Das Wasserstoffatom wiegt den Verlust an Kernladung und meist auch an Masse auf, und es beansprucht in der ${}_{n-1}\text{El}^1-\text{H}$ -Einheit kaum mehr Raum als das freie Elektronenpaar im ${}_n\text{El}^2$ -Bezugssystem (n = Ordnungszahl).



Schema 2. Zur Darstellung der aminosubstituierten Derivate 20 und 23 aus der Duftstoffklasse des Linalools



Schema 3. Zur Darstellung einiger Methylaminosilane und Disilazane

Verbesserungen und Ergänzungen können dem Präparativen Teil entnommen werden.

Für die Darstellung von 3.7-Dimethylocten-1-ol **4** (Dihydrolinalool) erwies sich der in Schema 1 angegebene und von *Mondon* [5] gewiesene Syntheseweg als der zweckmäßigste. Versuche, **4** entweder aus 4-Methylpentylmagnesiumchlorid und Methylvinylketon [6], aus 4-Methylpentyllithium und Methylvinylketon [7] oder aber durch Hydrozirkonierung von Linalool [8, 9] zu erhalten, ließen nur schwer abtrennbare Nebenprodukte entstehen, sodaß **4** nicht in dem für die Geruchsanalyse geforderten Reinheitsgrad isoliert werden konnte.

Verhältnismäßig problemlos verlief dagegen die Synthese des zuvor nicht bekannten Sila-Analogons **8** (Dihydrosilalinalool) unter Ausnutzung der beiden reaktiven Cl-Atome in Dichlormethylvinylsilan als Startsubstanz, zumal **8** ähnlich wie Sila-Linalool selbst [10] keine besondere Kondensationsneigung zum entsprechenden Disiloxan zeigte.

Die Schwierigkeit bei der Synthese des zuvor ebenfalls nicht bekannten 6-Azalinalools **17** lag in der schonenden und vollständigen Entfernung des bei der *Schiffschen* Reaktion von Aceton mit 5-Amino-3-methyl-1-penten-3-ol (**16**) gebildeten Wassers. Sie gelang durch Verwendung von Molekularsieb (3 Å).

Die Darstellung der bereits bekannten, bisher aber nicht für Geruchsvergleiche herangezogenen tertiären Amine **12** (Linalylamin), **20** und **23** folgte Literaturan-

gaben. Versuche, analoge Amine wie **26** oder **30** aus der Klasse der silasubstituierten Derivate der Linalool-Duftstoffe durch Ammonolyse der entsprechenden Chlor-silane **24** oder **29** zu erhalten, scheiterten an deren hoher Kondensationsneigung zu den entsprechenden Disilazanen **28** und **32** schon bei niedrigen Temperaturen (vgl. Schema 3). Auch die Ausschaltung des hierbei katalytisch wirkenden Ammoniumchlorids unter Verwendung des Acetoxy-benzyl-dimethylsilans **25** führte nicht zum erhofften Resultat. Dagegen konnten die Methylaminosilane **27** und **31** als *Grimmsche* Hydridisostere der zuvor auf ihre Duftstoffeigenschaften untersuchten Methoxysilane $C_6H_5CH_2-Si(CH_3)_2-OCH_3$ und $C_6H_5CH_2-Si(CH_3)(C_2H_5)-OCH_3$ [1] problemlos gewonnen werden.

Alle hier dargestellten Verbindungen sind – bis auf die Zwischenprodukte **19** und **22** – farblose Flüssigkeiten und mit Molmassen unterhalb $400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ hinreichend flüchtig, um im Geruch wahrgenommen werden zu können. Sie konnten unter vermindertem Druck problemlos destilliert werden. Die Bestätigung ihrer Zusammensetzung und Konstitution erfolgte durch Elementaranalysen sowie $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren, in einigen Fällen auch zusätzlich durch IR-Spektroskopie.

Geruchsbeschreibung (Dr. U. Harder)

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 Flüssigkeitsbereichs im Hauptlauf befreit sowie in ihrem Reinheitsgrad gaschromatographisch überprüft. Wo nicht anders vermerkt, sind Geruchsmerkmale in der Intensität nur schwach ausgeprägt, aber deutlich wahrnehmbar.

Linalool ([1], $(CH_3)_2C=CH-CH_2CH_2-C(OH)(CH_3)CH=CH_2$): hell, weichblumig (Maiglöckchen), etwas citrisch, mit deutlicher, aber nicht betonter holzcamphriger Nuance; sehr intensiv.

Dihydrolinalool (**4**, $(CH_3)_2CHCH_2-CH_2CH_2-C(OH)(CH_3)CH=CH_2$): dem Linalool verwandt, jedoch heller, citrusartiger, etwas erdig in Richtung Dihydro-myrcenol; mittelstark.

Azalinalool (**17**, $(CH_3)_2C=N-CH_2CH_2-C(OH)(CH_3)CH=CH_2$): linaloolartig, aber deutlich erdiger; sehr ähnlich dem Geruch von Fenchol.

Linalylamin (**12**, $(CH_3)_2C=CH-CH_2CH_2-C(NH_2)(CH_3)CH=CH_2$): unangenehm fischig-aminig und etwas lebertranartig; daneben deutlich an Linalool erinnernd, doch mit einem grünen Akzent; mittelstark.

Silalinalool ([10], $(CH_3)_2C=CH-CH_2CH_2-Si(OH)(CH_3)CH=CH_2$): dem Linalool sehr ähnlich, aber etwas weniger süß und eher nach Hyazinthe als nach Maiglöckchen (mit rettichartig-erdiger Nebennote); sehr stark.

Dihydro-silalinalool (**8**, $(CH_3)_2CHCH_2-CH_2CH_2-Si(OH)(CH_3)CH=CH_2$): noch linaloolverwandt, aber süßer, etwas fruchtig-balsamisch in Richtung Orangenschale, daneben Nuancen nach Appretur, Hopfen und Bierschaum; mittelstark, aber etwas schwächer als **4**.

Benzyl-dimethylcarbinol (**18** [11], $C_6H_5CH_2-C(CH_3)_2-OH$): blumig-linaloolartig mit Gumminote; mäßig stark.

Benzyl-dimethyl-carbinylamin (**20**, $C_6H_5CH_2-C(CH_3)_2-NH_2$): aminig mit Fischnote.

2,2-Dimethyl-1-phenylpropan ($C_6H_5CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$): etherisch (Trichloräthylen) mit fruchtiger Komponente (rote Johannisbeere).

2-Phenylethyl-dimethyl-carbinol (**21** [11], $C_6H_5CH_2CH_2-C(CH_3)_2-OH$): betont linaloolartig, daneben deutliche Rosennote; stark.

1,1-Dimethyl-3-phenyl-propylamin (**23**, $C_6H_5CH_2CH_2-C(CH_3)_2-NH_2$): blumig (Freesie, Rose) mit leichter Fischnote im Angeruch; deutlich schwächer als das entsprechende Carbinol **21**.

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylether ([12], $C_6H_5CH_2-C(CH_3)_2-O-CH_3$): camphrig mit rettichartiger Note; mittelstark.

Benzyl-dimethyl-methoxysilan ([12], $C_6H_5CH_2-Si(CH_3)_2-O-CH_3$): blumig-honigartig mit minziger Komponente, an Benzyl-dimethyl-carbinylacetat ($C_6H_5CH_2-C(CH_3)_2-OCOCH_3$) erinnernd; mittelstark.

Benzyl-dimethyl-methylaminosilan (**27**, $C_6H_5CH_2-Si(CH_3)_2-NH-CH_3$): deutlich an Linalool erinnernd.

Benzyl-ethyl-dimethylsilan ($C_6H_5CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_3$): süß, minzig, nach aromatischem Kohlenwasserstoff (Diphenylmethan).

Benzyl-ethyl-methoxy-methylsilan ([1], $C_6H_5CH_2-Si(CH_3)(C_2H_5)-O-CH_3$): carbinolartig mit deutlicher Eucalyptus/Camphernuance.

Benzyl-ethyl-methyl-methylaminosilan (**31**, $C_6H_5CH_2-Si(CH_3)(C_2H_5)-NH-CH_3$): carbinolartig, schön blumig nach Maiglöckchen; daneben schwacher Amingeruch.

1,3-Dibenzyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan ([12], $C_6H_5CH_2-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-CH_2C_6H_5$): blumig-carbinolartig; sehr schwach.

1,3-Dibenzyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan (**28**, $C_6H_5CH_2-Si(CH_3)_2-NH-Si(CH_3)_2-CH_2C_6H_5$): schwach gummiartig; fast geruchlos.

Geruchsvergleiche und Diskussion

Hydrierung der $C^6=C^7$ -Doppelbindung in Linalool wie in Silalinalool (**4** bzw. **8**) verursacht keine Änderung im blumigen Grundcharakter, sondern nur Verschiebungen in den Nebentönen. *Sturm* [13] zufolge sollte die $C^6=C^7$ -Doppelbindung geruchsbestimmenden Charakter haben. Ähnliches gilt für den Austausch der C^6H -Einheit durch N (**17**). Im Sinne der *Amooreschen* Theorie scheint danach der Ersatz der 4-Methyl-3-pentenylgruppe ($(CH_3)_2C=CH-CH_2CH_2-$) am tertiären Kohlenstoffatom C^3 des Linalools durch – räumlich in weitem Sinne ähnliche-Gruppen wie $C_6H_5CH_2-$ [11], $C_6H_5CH_2CH_2-$ [11], $(CH_3)_2CH-CH_2CH_2CH_2-$ oder $(CH_3)_2C=N-CH_2CH_2-$ die Einbindung der Moleküle in die Hauptklasse der blumigen Grundgerüche [4] nicht aufzuheben. Ähnliches gilt für den Austausch der Vinylgruppe an C^3 durch eine Methyl- oder Ethylgruppe oder gar den Austausch des C^3 selbst gegen Si oder Ge [1, 10–12].

Unbedingt nötig für den blumigen Charakter der Linaloolgruppe ist jedoch die OH-Gruppe an C^3 . Deren schon zuvor [15] untersuchter Austausch gegen SH hatte zu einem Umschlag in die Klasse der schweißig-urinigen Duftstoffe geführt. Aber selbst der Austausch von OH gegen die *Grimmschen* Isosteren mit einer NH_2 - oder einer CH_3 -Gruppe führt in andere Klassen der *Amooreschen* sieben Grundgerüche:

im ersteren Fall zu den faulig-fischigen, im zweiten zu den etherischen. Ebenso notwendig scheint auch das H-Atom der OH-Gruppe zu sein. Ersetzt man die OH- durch eine OCH₃-Gruppe, so kommt man zu camphrigen Gerüchen [12]. Somit fallen die Linaloolabkömmlinge R¹R²R³C–OH, R¹R²R³C–NH₂, R¹R²R³C–CH₃, R¹R²R³C–OCH₃ und R¹R²R³C–SH bei weitgehend gleicher Größe und Gestalt in fünf verschiedene der sieben von *Amoore* postulierten Grundgeruchsklassen, während sie seinen Forderungen nach einer einzigen zugehören sollten. Das Konzept von *Amoore* kann also nur für Teilbereiche, nicht aber allgemein gültig sein.

Schwieriger wird die Beurteilung bei den *Grimmschen* Hydridisosteren der Silalinaloolderivate. Ihr vornehmlich blumiger Charakter beruht offensichtlich auf hydrolytischen Vorgängen, die sich an der feuchten Luft der Nasenhöhle oder in der Riechschleimhaut selbst abspielen: R¹R²R³Si–NHR⁴ bzw. –OCH₃ + HOH → R¹R²R³Si–OH + R⁴NH₂ bzw. CH₃OH. Aber auch hier erkennt man den Umschlag in eine andere Duftstoffklasse, wenn man C₆H₅CH₂–Si(CH₃)₂–OH (blumigerdig/Hyazinthe) mit C₆H₅CH₂–Si(CH₃)₂–CH₃ (etherisch) vergleicht. Andererseits wieder bleibt die minzige Komponente bei den *Grimmschen* Hydridisosteren C₆H₅CH₂–Si(CH₃)₂–O–CH₃ und C₆H₅CH₂–Si(CH₃)₂–CH₂–CH₃ erhalten.

Experimentelles

Alle Reaktionen und Aufarbeitungen wurden unter Stickstoff–Schutzgas–Atmosphäre durchgeführt, die Lösungsmittel über Natrium oder über eine mit Molekularsieb (4 Å) gefüllte Säule getrocknet und über Molekularsieb aufbewahrt. IR-Spektren: Beckman Acculab 9. Massenspektren: Varian MAT CH-7 und AEI MS9 mit 70 eV Elektronenstoßionisierung. ¹H-NMR-Spektren: Hitachi–Perkin–Elmer R 24 B (60 MHz) und Bruker HFX 90 (90 MHz), Standard: TMS (intern) bzw. Lösungsmittel, umgerechnet auf TMS. Gaschromatographische Überprüfung: Hewlett–Packard 5700 A, Carlo Erba Fractovap 4200, OV-17-Säule, CP Wax 51.

Eine Reihe der hier abgehandelten Verbindungen **1** bis **32** wurde bereits früher in verschiedenen Arbeitskreisen unter anderen Zielsetzungen dargestellt. Wir haben sie in den Experimentellen Teil nur bei Veränderung der Arbeitsvorschrift oder im Falle zusätzlicher struktureller Beweise (¹H-NMR, MS) aufgenommen [16].

6-Methyl-2-heptanon (**2**)

Man hydriert 5.0 g (40 mmol) 6-Methyl-5-hepten-2-on (**1**) in 50 ml Methanol mit Wasserstoff bei einem Druck von 38 bar und mit Platinoxid (*Adams*) als Katalysator, filtriert nach 4 bis 5 h den Katalysator ab, destilliert zuerst das Lösungsmittel ab und erhält danach bei vermindertem Druck 3.75 g (86%) **2**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 55 °C/32 mbar (Lit. [17]: 64 °C/28 mbar); ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.85 (d, 6H, C(CH₃)₂; ³J = 6 Hz), 0.9–1.8 (m, 5H, CHCH₂–CH₂), 2.0 (s, 3H, COCH₃), 2.3 (t, 2H, C⁴CH₂CO; ³J = 7 Hz).

3,7-Dimethyl-1-octin-3-ol (**3**)

In Anlehnung an Lit. [17] gemäß Schema 1 mit 90% Ausbeute. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 73–74 °C/21 mbar (Lit. [17]: 91.5%; 77.5–79.5 °C/15 mbar); ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.95 (d, 6H, C(CH₃)₂; ³J = 6 Hz), 1.05–1.8 (m, 7H, (CH₂)₃CH), 1.5 (s, 3H, CH₃), 2.0 (s, 1H, OH), 2.3 (s, 1H, C¹H); IR (Film, cm⁻¹): 3300 (ν–C¹H), 3480 (ν–OH).

3,7-Dimethyl-1-octen-3-ol (4)

Nach Lit. [17] durch selektive Hydrierung von **3** mit *Lindlar*-Katalysator (Pd/CaCO₃/PbO) gemäß Schema 1 mit 93% Ausbeute. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 61–62 °C/11 mbar (Lit. [17]: 95%; 76 °C/12 mbar); ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.9 (d, 6H, C(CH₃)₂); ³J = 6 Hz), 1.0–1.6 (m, 7H, (CH₂)₃CH), 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.6 (s, 1H, OH), 4.9–6.25 (m, 3H, CHCH₂); IR (Film, cm⁻¹): 3080 (ν = CH–), 3480 (ν–OH).

Chlor-methyl-(4-methylpentyl)-vinylsilan (7)

Man tropft zu 8.5 g (60 mmol) Dichlormethylvinylsilan (**6**) in 50 ml Ether unter Rühren bei 0–5 °C eine aus 0.8 g (33 mmol) Magnesium und 4.95 g (30 mmol) 4-Methylpentylbromid in 20 ml Ether hergestellte *Grignard*-Lösung (**5**), rührt 16 h bei Raumtemperatur und 2 h unter Erhitzen (Rückfluß), versetzt die noch siedende Lösung tropfenweise mit 20 ml *THF* und rührt weitere 2 h. Nach dem Abkühlen filtriert man die ausgefallenen Mg-Salze ab, wäscht dreimal mit je 10 ml Petrolether (50/70 °C), engt die vereinigten organischen Phasen ein, versetzt den Rückstand erneut mit 20 ml Petrolether, filtriert über eine 1 cm dicke Schicht von Natriumsulfat, entfernt die Lösungsmittel unter Vakuum und destilliert fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausbeute 3.15 g (55%) **7**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 57 °C/9 mbar, $n_D^{20} = 1.4398$; ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.5 (s, 3H, SiCH₃), 0.93 (d, 6H, C(CH₃)₂); ³J = 6 Hz), 0.2–1.8 (m, 7H, (CH₂)₃CH), 5.6–6.2 (m, 3H, CH=CH₂); MS: *m/z* = 175 (16) [M – CH₃]⁺, 162 (40) [M – C₂H₄]⁺, 155 (46) [M – Cl]⁺, 147 (51) [162–CH₃]⁺, 105 (90) [M – C₆H₁₃]⁺, 71 (100) [C₅H₁₁]⁺ (alle Cl₁-Isotopenmuster unter Angabe des Hauptisotops); C₉H₁₉ClSi(190.79); ber.: C 56.66, H 10.04, Cl 18.58; gef.: C 56.3, H 10.1, Cl 18.5.

Methyl-(4-methylpentyl)-vinylsilanol (8)

Man tropft unter Eiskühlung und Rühren 2.5 g (14.5 mmol) **7** in 25 ml Ether zu einer Lösung von 1.16 g (29 mmol) NaOH in 70 ml Wasser, trennt nach 30 min Rühren die organische Phase ab, extrahiert die wässrige zweimal mit je 20 ml Ether, wäscht die vereinigten Extrakte mit gesätt. NaCl-Lösung und mit Wasser, trocknet sie mit Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel und destilliert das Rohprodukt fraktionierend über eine Vigreux-Kolonne. Ausbeute 2.1 g (84%) **8**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 80 °C/15 mbar, $n_D^{20} = 1.4402$, $d_4^{20} = 0.8409$; ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.2 (s, 3H, SiCH₃), 0.94 (d, 6H, C(CH₃)₂); ³J = 7 Hz), 0.3–1.8 (m, 7H, (CH₂)₃CH), 3.6 (s, 1H, OH), 5.4–6.4 (m, 3H, CH=CH₂); IR (Film, cm⁻¹): 3270 (ν–OH), 3040 (ν = CH); MS: *m/z* = 172 (2) [M]⁺, 157 (64) [M – CH₃]⁺, 144 (52) [M – C₂H₄]⁺, 129 (51) [144–CH₃]⁺, 87 (100) [M – C₆H₁₃]⁺; C₉H₂₀O(172.34); ber.: C 62.72, H 11.70, Si 16.30; gef.: C 62.5, H 11.5, Si 16.3.

3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-amin (12)

Darstellung nach Schema 1 von **9** ausgehend über **10** und **11** wie in Lit. [18] mit einer Ausbeute von 72%. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 53 °C/5 mbar (Lit. [18]: 65%, 58–61 °C/3.5 mbar); ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.0 (s breit, 2H, NH₂), 1.2 (s, 3H, H₃CC³), 1.35–1.6 (m, 2H, H₂C⁴) 1.7 und 1.75 (je 1s, 6H, C⁷CH₃), 1.8–2.3 (m, 2H, H₂C⁵), 4.8–5.2 (m, 3H an C¹ und C⁶), 5.85–6.25 (m, 1H, HC²); IR (Film, cm⁻¹): 3345 und 3300 (ν–NH₂).

4-Chlor-3-methyl-1-buten-3-ol (13)

Man tropft 20 ml (0.3 mol) Vinylchlorid aus einem auf –25 °C gekühlten Tropftrichter in eine auf 60 °C gehaltene, ständig gerührte Suspension von 7.35 g (0.3 mol) Mg-Pulver in 100 ml *THF*, wobei die Reaktion bei Bedarf mit 1,2-Dibrommethan gestartet und der beim Zutropfen verdampfende Vinylchloridanteil kontinuierlich in den Tropftrichter zurückkondensiert wird, kühlt nach beendeter Reaktion auf 0 °C und tropft nun eine Lösung von 19.9 ml (0.25 mol) Chloraceton in 50 ml *THF* so

langsam zu der bereiteten *Grignard*-Lösung, daß die Temperatur nicht über 10 °C ansteigt. Es wird noch 14 h bei 20 °C gerührt, nach Hydrolyse mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung dreimal mit 20 ml Ether extrahiert, der Auszug mit gesättigter NaCl-Lösung neutral gewaschen und schließlich das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Fraktionierende Destillation über eine Vigreux-Kolonnen ergibt 13.25 g (45%) **13**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 42 °C/20 mbar, n_D^{20} 1.4621 (Lit. [19]: 42%, 49 °C/22 mbar, 1.4608); H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 1.35 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s breit, 1H, OH), 3.45 (s, 2H, ClCH₂), 4.9–6.1 (m, 3H, CH=CH₂).

4-Cyano-3-methyl-1-buten-3-ol (**15**)

Darstellung gemäß Lit. [20] über das Isoprenoxid **14** [21] ergibt **15** in einer Ausbeute von 60%.

Direkte Darstellung: Man erhitzt eine ständig gerührte Suspension von 10.8 g (90 mmol) **13**, 11.7 g (180 mmol) KCN und 0.5 g 18-Krone-6 in 50 ml Acetonitril 4 h zum Sieden unter Rückfluß, rührt 60 h bei 20 °C, filtriert vom Niederschlag, engt das braungefärbte Filtrat auf ein Drittel seines Volumens ein, versetzt mit 10 ml Wasser und extrahiert dann 3 mal mit je 20 ml Methylenchlorid. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum und Destillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonnen erhält man 3.6 g (36%) **27**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 62 °C/1 mbar, n_D^{20} 1.4520; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.45 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 1H, OH), 2.55 (s, 2H, NCCH₂), 4.9–6.15 (m, 3H, CH=CH₂); IR (Film, cm⁻¹): 3450 (ν-OH), 3085 (ν=CH), 2250 (ν-CN); MS: m/z = 112 (2) [M + H]⁺, 96 (42) [M – CH₃]⁺, 84 (28) [M – HCN]⁺, 71 (100) [M – H₂CCN]⁺; C₆H₉NO (111.14).

5-Amino-3-methyl-1-penten-3-ol (**16**)

Man tropft eine Lösung von 12.6 g (113 mmol) **15** in 50 ml Ether so zu einer ständig gerührten Suspension von 3.42 g (90 mmol) LiAlH₄ in 120 ml Ether, daß der Ether gelinde siedet, rührt dann noch 1 h unter Erwärmen zum Rückfluß weiter, kühlt auf 0 °C und setzt tropfenweise Eiswasser zu, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt. Anschließend werden ca. 5 ml 10%ige Natronlauge zugegeben, wobei der Niederschlag körnig wird. Man filtriert und wäscht ihn mit 30 ml Ether aus, engt die vereinigten organischen Phasen ein und destilliert schließlich fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen. Ausbeute 10.3 g (83%) **16**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 47 °C/2 mbar; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.6 (m, 2H, C³CH₂), 2.75 (breit, 3H, OH und NH₂), 2.9 (m, 2H, NCH₂), 4.8–6.05 (m, 3H, CH=CH₂); MS: m/z = 114 (9) [M – H]⁺, 100 (63) [M – CH₃]⁺, 98 (70) [M – NH₃]⁺, 82 (100) [100–NH₂]⁺; C₆H₁₃NO (115.17).

6-Aza-3,7-dimethyl-octa-1,6-dien-3-ol (=6-Azalinalool) (**17**)

Rührt man eine Mischung aus 2.25 g (19.5 mmol) **16** und 1.44 ml (19.5 mmol) Aceton über 1.8 g Molekularsieb (3 Å) 24 h lang bei 20 °C, dekantiert und destilliert fraktionierend, so erhält man 1.97 g (65%) **17** als ölige, farblose Flüssigkeit, die im Tiefkühlschrank kristallisiert. Schmp. ca. –10 °C; Sdp. 70 °C/65 mbar, n_D^{20} 1.4665; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.3 (s, 3H, C³CH₃), 1.6–2.1 (m, 2H, CCH₂), 1.8 (s, 3H, NCCH₃), 1.95 (t, 3H, NCCH₃; ⁵J = 1.5 Hz), 3.3 (t, breit, 2H, NCH₂; ³J = 6 Hz), 4.8–6.2 (m, 4H, CH=CH₂ und OH); IR (Film, cm⁻¹): 3320 (ν-OH), 3110 (ν=CH), 1680 (ν-C=N); MS: m/z = 155 (34) [M]⁺, 140 (84) [M – CH₃]⁺, 138 (74) [M – OH]⁺, 128 (52) [M – C₂H₃]⁺, 70 (100) [(CH₃)₂CNCH₂]⁺; C₉H₁₇NO (155.24); ber.: C 69.63, H 11.04, N 9.02; gef.: C 69.5, H 11.0, N 9.0.

N-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)acetamid (**19**)

Darstellung in Anlehnung an Lit. [22] aus Benzylidimethylcarbinol **18** [11] und Acetonitril mit 91% Ausbeute. Farblose Kristalle; Schmp. 91–92 °C (Lit. [22]: 79%; 91–92.5 °C); ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.25 (s, 6H, C¹CH₃), 1.70 (s, 3H, COCH₃), 2.95 (s, 2H, CH₂), 6.00 (s, 1H, NH), 6.9–7.2 (m, 5H, C_{ar}H).

1,1-Dimethyl-2-phenyl-ethylamin (20)

Man erhitzt eine Mischung aus 100 ml KOH (23% in H₂O) und 7 g (36.5 mmol) **19** in einem 250 ml – Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz 24 h auf 220 °C, extrahiert nach dem Abkühlen zweimal mit je 50 ml Ether, trocknet mit Magnesiumsulfat, entfernt den Ether unter Vakuum und destilliert fraktionierend über eine Vigreux-Kolonnen. Ausbeute 3.6 g (66%) **20**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 68 °C/10 mbar, n_D^{20} 1.5125, MR_E [23]: gef: 225.7, ber.: 226.6 (Lit. [24]: 80 °C/20 mbar; 1.5122); ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.8 (s, 2H, NH₂), 1.05 (s, 6H, CH₃), 2.55 (s, 2H, CH₂), 7.0 (m, 5H, C_{ar}H).

N-(1,1-Dimethyl-3-phenylpropyl)acetamid (22)

Darstellung in Anlehnung an Lit. [22] aus 2-Phenylethyl-dimethylcarbinol **21** [11] und Acetonitril mit 94% Ausbeute. Farblose Kristalle; Schmp. 60 °C [Lit. [25]: 95%; 61 °C]; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.35 (s, 6H, CH₃), 1.85 (s, 3H, COCH₃), 2.05 (m, 2H, CCH₂), 2.55 (m, 2H, ArCH₂), 6.9–7.2 (m, 5H, C_{ar}H).

1,1-Dimethyl-3-phenyl-propylamin (23)

Darstellung analog **20** mit, 8.2 g (40 mmol): **22**; Ausbeute 50% **23**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 81 °C/6 mbar, n_D^{20} 1.5060, d_4^{20} 0.9244, MR_L: gef.: 52.47, ber.: 53.01; MR_E: gef.: 245.9, ber.: 247.2 (Lit. [24]: 98–100 °C/13 mbar; 1.5061); ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.2 (2s, 8H, CH₃ und NH₂), 1.65 (m, 2H, C¹CH₂), 2.65 (m, 2H, ArCH₂), 7.0–7.3 (m, 5H, C_{ar}H).

Acetoxy-benzyl-dimethylsilan (25)

Man tropft unter Rühren ein Gemisch aus 9.72 g (0.16 mol) Essigsäure und 0.33 g Acetanhydrid in 50 ml Ether zu einer Lösung von 30 g (0.16 mol) Benzylchloridimethylsilan **24** [11] und 12.8 g (0.16 mol) Pyridin in 100 ml Ether, rührt 1 h, filtriert das ausgefallene Pyridiniumchlorid ab, engt das Filtrat ein und destilliert das Rohprodukt über eine Vigreux-Kolonnen. Ausbeute 25.3 g (75%) **25**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 111 °C/30 mbar, n_D^{20} 1.4891; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0.27 (s, 6H, SiCH₃), 2.0 (s, 3H, COCH₃), 2.33 (s, 2H, CH₂), 6.9–7.3 (m, 5H, C_{ar}H); MS: *m/z* = 208 (5) [M]⁺, 193 (13) [M – CH₃]⁺, 151 (29) [193 – COCH₂]⁺, 117 (100) [M – C₇H₇]⁺, 92 (51) [C₇H₇]⁺; C₁₁H₁₆O₂Si (208.33); ber.: C 63.42, H 7.74; gef.: C 63.2, H 7.8.

Benzyl-dimethyl-(methylamino)silan (27)

Man tropft eine Lösung von 25 g (0.135 mol) **24** in 25 ml Petrolether (50/70 °C) bei –50 °C zu einer heftig gerührten Lösung von 15 ml (0.37 mol) Methylamin in 300 ml Petrolether, wobei sich die Lösung unter Niederschlagsbildung von Methylammoniumchlorid zu trüben beginnt, und rührt dann 14 h bei 20 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 20 mbar filtriert man den nun vervollständigten Niederschlag ab, wäscht zweimal mit 30 ml Pentan nach, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen. Ausbeute 22.5 g (93%) **27**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 69.5 °C/6 mbar, n_D^{20} 1.5054 (Lit. [26]: 57%, 45 °C/0.05 mbar; 1.5050); ¹H-NMR (CCl₄): δ (ppm) = 0.18 (s, 6H, SiCH₃), 2.23 (s, 2H, CH₂), 2.62 (d, 3H, NHCH₃; ³J = 6 Hz), 6.85–7.35 (m, 5H, C_{ar}H); IR (Film, cm^{–1}): 3410 (ν-NH), 2800 (ν-(N)CH), 1100 (ν-CN); C₁₀H₁₇NSi (179.34); ber.: C 66.97, H 9.55, N 7.81, Si 15.66; gef.: C 67.0, H 9.5, N 7.7, Si 16.0.

1,3-Dibenzyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan (28)

Man tropft eine Lösung von 20.0 g (0.11 mol) **24** in 200 ml Pentan bei –60 °C und unter starkem Rühren zu 5.2 g (0.3 mol) verflüssigtem Ammoniak, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag zu bilden

beginnt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird filtriert und Pentan und überschüssiges NH_3 bei 20 mbar entfernt. Man nimmt den Rückstand noch einmal in 50 ml Pentan auf, filtriert nachgefallenes Ammoniumchlorid über eine 1 cm dicke Schicht von Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel erneut unter Vakuum ab. Ein vom Rückstand aufgenommenes IR-Spektrum zeigt die bereits erfolgte Kondensation des primär gebildeten Aminosilans **26** zum Disilazan **28** an, obwohl während des gesamten Prozesses die Raumtemperatur nicht überschritten wurde. Fraktionierende Destillation des Rückstandes über eine Vigreux-Kolonnen ergibt 14.0 g (77%) **28** als farblose Flüssigkeit. Sdp. 105–106 °C/0.1 mbar; n_D^{20} 1.5346; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.03 (s, 12H, SiCH_3), 1.93 (s, 4H, CH_2Ar), 6.8–7.3 (m, 10H, C_{ar}H); IR (Film, cm^{-1}): 3350 ($\nu\text{-NH}$), 935 ($\nu_{as}\text{-SiNSi}$); MS: m/z = 298 (8) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 222 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$, 206 (48) $[\text{222} - \text{CH}_4]^+$, 178 (20) $[\text{206} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$; $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NSi}_2$ (313.49); ber.: C 68.94, H 8.68, N 4.47, Si 17.91; gef.: C 68.9, H 8.7, N 4.5, Si 18.0.

Benzyl-ethyl-methyl-(methylamino)silan (31)

Darstellung analog **27** mit 3 ml (0.1 mol) Methylamin und 5.0 g (0.03 mol) Benzyl-chlor-ethyl-methylsilan **29** [11] in 100 ml Petrolether. Ausbeute 4.5 g (78%) **31**. Farblose Flüssigkeit; Sdp. 82.5 °C/0.5 mbar, n_D^{20} 1.5071; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.2 (s, 3H, SiCH_3), 0.8 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_{alk}$), 1.1 (m, 3H, CCH_3), 2.3 (s, 2H, ArCH_2), 2.65 (d, 3H, NCH_3 ; $^3J = 7$ Hz), 7.0–7.6 (m, 5H, C_{ar}H); IR (Film, cm^{-1}): 3410 ($\nu\text{-NH}$), 2805, ($\nu\text{-NCH}$), 1100 ($\nu\text{-NC}$); MS: m/z = 193 (11) $[\text{M}]^+$, 178 (4) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 164 (19) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, 102 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$; $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NSi}$ (193.36); ber.: C 68.33, H 9.90, N 7.24, Si 14.52; gef.: C 68.3, H 10.0, N 6.9, Si 14.5.

1,3-Dibenzyl-1,3-diethyl-1,3-dimethyldisilazan (32)

Darstellung analog **28** mit 29.45 g (0.15 mol) **29** in 500 ml Pentan und 7.6 g (0.45 mol) Ammoniak. Auch hier läßt sich das intermediär entstandene Aminosilan **30** nicht isolieren. Eine fraktionierende Destillation ergibt 18.7 g (73%) **32** als leicht viskose, farblose Flüssigkeit. Sdp. 117–119 °C/0.1 mbar, n_D^{20} 1.5233; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 0.35 (s, 6H, SiCH_3), 0.9 (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{C}_{alk}$), 1.2 (m, 6H, CCH_3), 2.4 (s, 4H, ArCH_2), 7.0–7.6 (m, 10H, C_{ar}H); IR (Film, cm^{-1}): 3350 ($\nu\text{-NH}$), 938 ($\nu_{as}\text{-SiNSi}$); MS: m/z = 326 (1) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 312 (4) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, 250 (100) $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7]^+$, 222 (20) $[\text{250} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$; $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NSi}_2$ (341.64); ber.: C 70.31, H 9.15, N 4.10, Si 16.44; gef.: C 70.6, H 9.1, N 4.0, Si 16.7.

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt am Main) sowie der Bayer AG (Leverkusen) für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] Überblick: Wannagat U. (1984) *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **32**: 717. 12. Mitt.: Wannagat U., Damrath V., Huch V., Veith M., Harder U. (1993) *J. Organomet. Chem.* **443**: 153
- [2] Amoore J. E. (1970) *Molecular basis of odor*. Charles C. Thomas, Springfield, Illinois
- [3] vgl. Holleman-Wiberg (1985) *Lehrbuch der Anorg. Chemie*, 91.-100. Aufl. de Gruyter, Berlin New York, p 952
- [4] Grimm H. G. (1929) *Naturwiss.* **17**: 535, 557
- [5] Mondon A. (1956) *Chem. Ber.* **89**: 2750
- [6] Lettré H., Barnbeck H., Lege W. (1936) *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**: 1151, (1937) **70**: 1410
- [7] Erlenmeyer H. (1932) *Helv. Chem. Acta* **15**: 1171, (1933) **16**: 733.
- [8] Goubeau J. (1948) *Naturwiss.* **35**: 246
- [9] Bent H. A. (1966) *J. Chem. Educ.* **43**: 170

- [10] Wrobel D., Wannagat U. (1982) Liebigs Ann. Chem. 734.
- [11] Wrobel D., Tacke R., Wannagat U., Harder U. (1982) Chem. Ber. **115**: 1694
- [12] Wrobel D., Wannagat U., Harder U. (1982) Monatsh. Chem. **113**: 381
- [13] Sturm W. (1974) Parfümerie und Kosmetik **55**: 351
- [14] Amoore [2] unterscheidet je nach Größe und Gestalt der Duftstoffmoleküle sieben Grundgerüche: etherisch, blumig, minzig, kampfrig, faulig-fischig, schweißig-urinig und stechend
- [15] Wannagat U., Damrath V., Schliephake A., Harder U. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 779
- [16] Einzelheiten siehe Dissertation Volker Damrath, Techn. Universität Braunschweig 1984.
- [17] Mondon A. (1956) Chem. Ber. **89**: 2750
- [18] Organic Synthesis (1978) **58**: 4
- [19] Huet J., Bouget H., Sauleau J. (1970) Compt. rend. **C271**: 430
- [20] Huet J., Sauleau A., Sauleau J. (1979) Compt. rend. **C289**: 105
- [21] Huet J., Bouget H., Sauleau J. (1972) Compt. rend. **C273**: 829
- [22] Timberlake J. W., Alender J., Garner A. W., Hodges M. L., Özmeral C., Szilagy S. (1981) J. Org. Chem. **46**: 2082
- [23] Molrefraktionen nach Eisenlohr (MR_E) und nach Lorentz-Lorenz (MR_L)
- [24] Hass H. B., Bender M. L. (1949) J. Am. Chem. Soc. **71**: 3482
- [25] Babin D., Fourneron J. D., Harwood L. M., Julia M. (1981) Tetrahedr. **37**: 325
- [26] Andrianov K. A., Syrtsova Zh. S., Kopylov V. M., Dozortseva T. I. (1972) Zhur. Obshch. Khim. **42**: 1345

Received February 23, 1993. Accepted February 24, 1993