

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. Popelak & G. Lettenbauer*, «The Alkaloids», Vol IX, chapter 11, ed. by R. H. F. Manske, Academic Press, New York and London, 1967.
- [2] *G. Hartwich & E. Zwicky*, Deut. Apotheker-Ztg. 925, 937, 949, 960 (1914).
- [3] *A. Popelak, E. Haak, G. Lettenbauer & H. Spingler*, Naturwiss. 47, 156 (1960).
- [4] *P. E. J. Kruger & R. R. Arndt*, J. S. Afr. Chem. Inst. 24, 235 (1971).
- [5] *T. J. Curphey & H. L. Kim*, Tetrahedron Letters 1968, 1441.
- [6] *S. L. Keely, Jun., & F. C. Takk*, Chem. Commun. 1968, 441; *R. V. Stevens & M. P. Wentland*, J. Amer. chem. Soc. 90, 5580 (1968); *M. Shamma & H. R. Rodriguez*, Tetrahedron 24, 6583 (1968); *T. Oh-ishi & H. Kugita*, Tetrahedron Letters 1968, 5445; *Shun-ichi Yamada & G. Otani*, Tetrahedron Letters 1971, 1133.
- [7] *H. Taguchi, T. Oh-ishi & H. Kugita*, Tetrahedron Letters 1968, 5763.
- [8] *G. Kraiss & K. Nádor*, Tetrahedron Letters 1971, 57.
- [9] *P. W. Jeffs, R. L. Hawks & D. S. Farrier*, J. Amer. chem. Soc. 91, 3831 (1969).
- [10] *J. F. W. McOmie & M. L. Watts*, Chemistry & Ind. 1963, 1658.

26. Silylierte Polyphenyläther; ihre Darstellung und einige physikalische Eigenschaften

von **Walter Fink**

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

Herrn Prof. Dr. *M. Schmeisser* zum 60. Geburtstag gewidmet

(24. X. 72)

Summary. Chemical modification of aromatic polyphenyl ethers by silylation (trimethylsilyl, dimethylphenylsilyl, methylphenylsilyl and siloxanyl groups), has been investigated and shown to give products with improved low-temperature fluidity without change of thermal stability.

Unsubstituierte Polyphenyläther zeichnen sich durch thermische Resistenz aus. Als hydraulische Flüssigkeiten und als Schmiermittel in thermisch hoch beanspruchten Systemen erlangten sie daher technische Bedeutung [1]. Die Schmelz- bzw. Fliesstemperaturen der Polyphenyläther liegen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, über der Raumtemperatur, und es ergeben sich daraus gewisse Probleme in der Anwendung. Die Verbesserung der Tieftemperatur-Charakteristik von Polyphenyläthern ist daher ein technisches Anliegen.

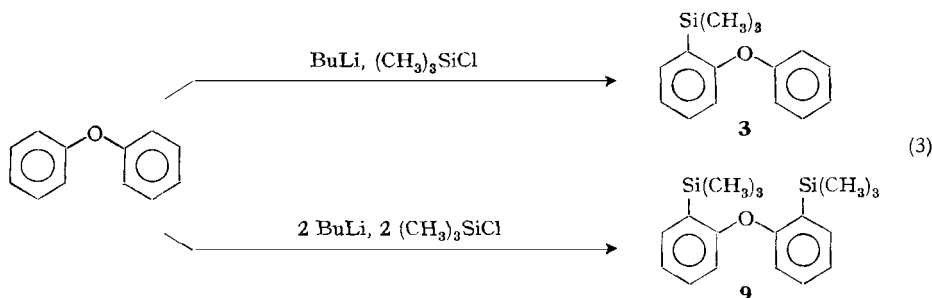
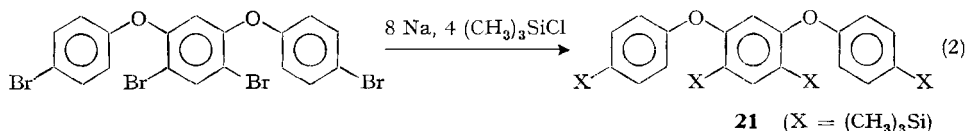
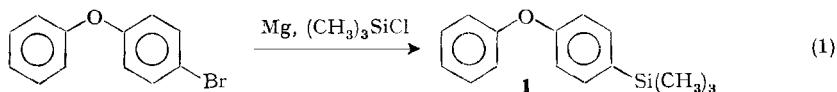
Bisherige Versuche, Polyphenyläther zu modifizieren, sei es durch die Einführung von Methyl-, Trifluormethyl- oder Alkoxy-Gruppen, setzten deutlich deren Schmelz- bzw. Fliesstemperaturen herab. Sie veränderten aber auch gleichzeitig drastisch und in ungünstigem Sinne die guten thermischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse.

Im Rahmen einer Arbeit über wärmestabile siliciumorganische Verbindungen [2] lag es nahe, Polyphenyläther zu silylieren und den Einfluss der Silylgruppen auf Schmelz- und Fliesstemperatur sowie auf die thermische Beständigkeit der Polyphenyläther zu untersuchen.

Diphenyläther, *m*- und *p*-Bis(phenoxy)benzole und Bis(*p*-phenoxyphenyl)äther wurden silyliert. Bei den einzuführenden Gruppen beschränkten wir uns auf Tri-

methylsilyl-, Dimethylphenylsilyl-, Methylphenylsilyl- und Dimethylsiloxy-Gruppen.

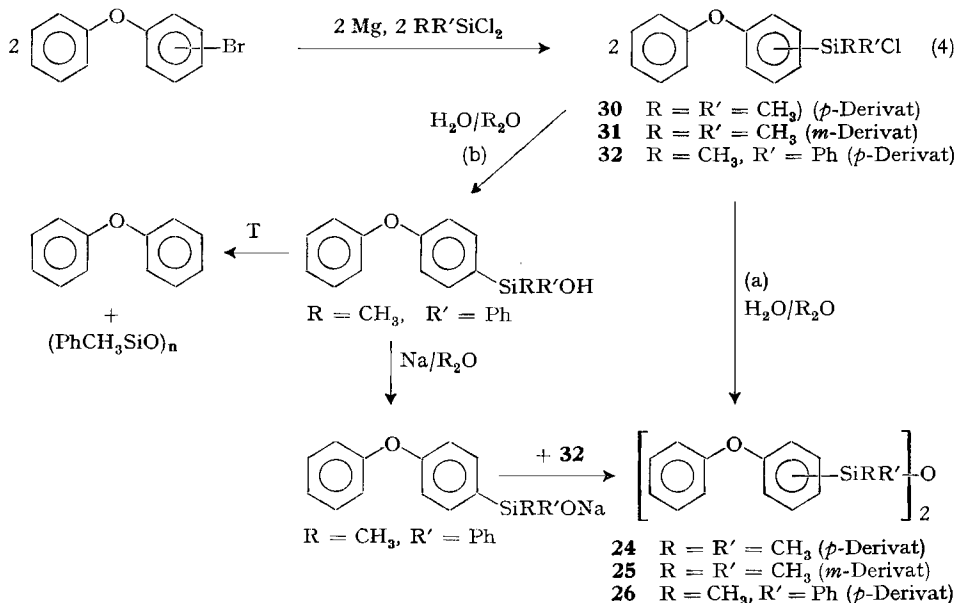
Die Methoden, die zur Darstellung der verschiedenen Silyldiphenyläther, Silyl-bis(phenoxy)benzole und Silyl-bis(*p*-phenoxyphenyl)äther herangezogen wurden, sind aus den Reaktionsgleichungen (1)–(3) am Beispiel der Darstellung der Verbindungen **1**, **3**, **9** und **21** ersichtlich.



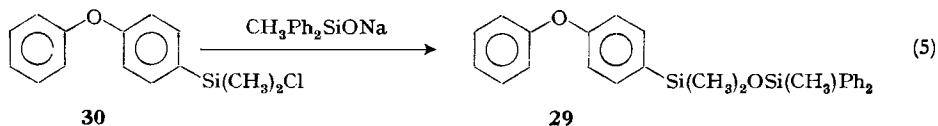
Die Silylierung der Polyphenyläther wurde durch die Umsetzung der Triorganochlorsilane, Diorganodichlorsilane und α, ω -Dichlorsiloxane mit den aus den jeweiligen Brom-polyphenyläthern in Diäthyläther (oder Tetrahydrofuran (THF)) erhaltenen *Grignard*-Verbindungen (Gl. 1) oder Natriumorganiden in Xylol (Gl. 2) durchgeführt. Zur Darstellung der *o*-Silyl-diphenyläther **3**, **8**, **9** wurde Diphenyläther mit Butyllithium in THF/Diäthyläther 1:1 behandelt und die so erhaltene lithiumorganische Verbindung mit den jeweiligen Chlorsilanen nach Gl. 3 umgesetzt. Die Ausbeute an silyliertem Produkt liegt bei Monosilylierung meist um oder über 70%; bei mehrfacher Silylierung etwas niedriger. Bei der Darstellung der Verbindungen **22** und **23** nach Gl. 1 wurden beträchtliche Mengen Bis(*p*-phenoxyphenyl)äther gebildet, die die Isolierung der Silyl-bis(*p*-phenoxyphenyl)äther in reiner Form unmöglich machten.

Die Siloxanyl-polyphenyläther **24** und **25** sowie Verbindung **27** wurden durch Hydrolyse der dimethylchlorsilyl-substituierten Polyphenyläther **30**, **31** und **33** in Diäthyläther gewonnen (Gl. 4a). Die Hydrolyse von *p*-Methylphenylchlorsilyl-phenoxybenzol (**32**) führt nicht zu Verbindung **26**, sondern liefert quantitativ *p*-Methylphenylhydroxysilyl-phenoxybenzol, das sich bei Temperaturen um 100° nicht zu 1,3-Bis(*p*-phenoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1,3-diphenyl-disiloxan (**26**) kondensiert, sondern vollständig in (cyclische und lineare) Poly-methylphenylsiloxane und Diphenyl-

äther zerfällt. Verbindung **26** wurde nach Gl. 4b in ausgezeichneter Ausbeute synthetisiert.



Die Darstellung von Verbindung **29** erfolgte nach Reaktion Gl. 5.



Die Formeln und physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

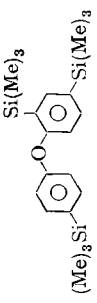
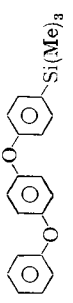
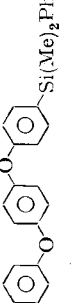
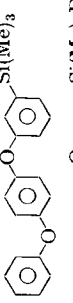
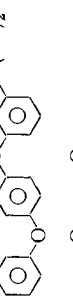


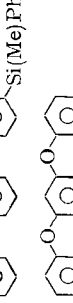

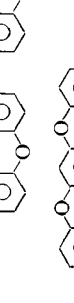
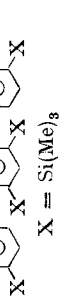
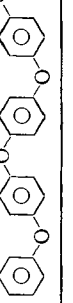
Die auffälligste physikalische Veränderung der Polyphenyläther, bei Einführung von nur einer Silylgruppe, ist die in den meisten Fällen überraschend grosse Depression der Schmelz- bzw. der Fließpunkte (vgl. Tab.). Dabei ist, wie vorauszusehen, die Trimethylsilylgruppe (in der Reihenfolge *m*- > *o*- > *p*-) am wirksamsten. Vgl. z. B. Verb. **1**, **2** und **3** mit Diphenyläther (Smp. 26°) sowie **14** bzw. **16** mit 1,4- bzw. 1,3-Bis(phenoxy)benzol (Smp. 76 bzw. 61°).

Eine recht beachtliche Erniedrigung der Schmelz- bzw. der Fließpunkte wird auch durch die Dimethylphenylsilylgruppe hervorgerufen (vgl. die Verb. **4**, **5**, **13**, **15**, **17** und **19** mit den entsprechenden oben erwähnten unsilylierten Verbindungen).

Der Methylphenylsilyl-Substituent zeigt nur noch geringe Wirksamkeit. Der hohe Schmelzpunkt von 2-Methylphenylsilylphenyläther (**8**) ist jedoch eine Ausnahme und dürfte durch sterische Einflüsse bedingt sein. Wie ein Vergleich der Schmelz- bzw. Fließtemperaturen der Verbindungen **1-3**, **4/5**, **12/14** und **13/15** zeigt, ist die Silylierung der Polyphenyläther in meta-Stellung am effektivsten.

Darstellung und physikalische Daten von Silyl- und Siloxanyl-polyphenyläthern^{a)}

Verb. Nr.	Verbindung (Me = CH ₃ ; Ph = C ₆ H ₅)	Dar- gestellt nach Gl.	Sdp. °C/Torr	n _D ²⁰	Zers.-Temp. °C	Fliesstemp. (Smp.) °C
1		1	93/0,007	1,5508	-	-42
2		1	88/0,02	1,5493	-	-52
3		3	79/0,03	1,5508	-	-44
4		1	128/0,01	1,5948	>410	-23
5		1	145/0,01	1,5915	421	-26
6		1	212/0,07	1,6258	451	-2
7		1	196/0,02	1,6211	473	4
8		3	198/0,04	-	-	95 (Smp.)
9		3	102/0,03	1,5400	-	-18
10		1	126/0,01	-	>350	45 (Smp.)

11		1	126/0,4	1,5274 ^b	>356	76 (Smp.)
12		2	161/0,03	-	>398	47 (Smp.)
13		2	206/0,05	1,6123	402	-6
14		1	149/0,01	1,5802	>398	-21
15		1	198/0,02	1,6071	396	-13
16		1	143/0,01	1,5797	390	-24
17		1	216/0,01	1,6094	401	-13
18		1	260/0,01	-	417	~0
19		1	212/0,02	1,6107	410	-14
20		2	182/0,02	-	425	88-91 (Smp.)
21		2	-	-	414	165 (Smp.)
22		1	241/0,03	-	-	-

X = Si(Me)₃

Fortsetzung

Verb. Nr.	Verbindung (Me = CH ₃ ; Ph = C ₆ H ₅)	Dar- gestellt nach Gl.	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Zers.-Temp. °C	Fliesstemp. (Smp.) °C
23		1	278-284/0,01	-	-	-
24		4 a	207/0,01	1,5700	457	-22
25		4 a	206/0,03	1,5690	443	-29
26		4 b	308/0,01	-	437	-3
27		4 a	286/0,02	1,5927	434	-4
28		1	223/0,01	1,5421	396	-38
29		5	205/0,01	1,5805	432	-21
30		4	122/0,04	1,5690	-	-
31		4	105/0,03	1,5618	-	-
32		4	177/0,05	1,6072	-	-
33		4	188/0,02	1,5914	-	-

a) Von den Verbindungen **1-21** und **24-33** wurden Elementaranalysen ausgeführt, deren Resultate innerhalb der Fehlergrenzen mit den zu erwartenden Werten übereinstimmen. b) Bestimmt an der unterkühlten Flüssigkeit.

Eine zwei- oder mehrfache Silylierung der Polyphenyläther gibt keine Schmelzpunktdepression, sondern liefert Produkte, deren Schmelzpunkte über denen der unsubstituierten Polyphenyläther liegen (vgl. Verb. **10**, **11**, **20**, **21**). Eine Ausnahme stellt 2,2'-Bis(trimethylsilyl)diphenyläther (**9**) vom Fließpunkt -18° dar.

Die Grenze der thermischen Beständigkeit unsubstituierter Polyphenyläther liegt zwischen 438° (Zers.-Pt. von *m*-Phenoxyphenyl-*p*-phenoxyphenyl-äther) und 466° (Zers.-Pt. von *p*-Bis(*m*-phenoxyphenoxy)benzol¹⁾). Die Zersetzungstemperaturen der dargestellten und getesteten Silyl-polyphenyläther²⁾ bewegen sich im allgemeinen an oder wenig unter der unteren Grenze dieses Bereichs (vgl. Tab.). Während die Zahl der Silylgruppen in der Molekel die Stabilität nicht sonderlich zu beeinflussen scheint (Verb. **20**, **21**), ist diese, wie ein Vergleich der Zers.-Temp. der Verbindungen **4** und **6** sowie **5** und **7** ergibt, abhängig von deren Natur. Sie steigt an in der Reihe $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 < \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph} < \text{Si}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$. Ausserordentlich beständig sind die Verbindungen **6** und **7** mit Zers.-Temp. von 451 und 473° .

Als überraschend wärmostabil erweisen sich Siloxanyl-polyphenyläther, deren Zers.-Temp. zwischen 432° (Verb. **29**) und 457° (Verb. **24**) liegen. Ihre thermische Resistenz nimmt mit zunehmender Länge der $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Einheiten zwischen den Polyphenyläthern ab (Verb. **28**).

Herrn A. Wenger habe ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche zu danken.

Experimenteller Teil

Darstellung der Brom-polyphenyläther. – Die Darstellung von 4-Brom-diphenyläther und 4,4'-Dibrom-diphenyläther erfolgte nach [3], die des 2,4,4'-Tribrom-diphenyläthers (Sdp._{0,05} 156° , Smp. $55-57^\circ$) und 4,6-Bis(*p*-bromphenoxy)-1,3-dibrombenzols (Sdp._{0,5} 246° , Smp. 99°) durch Umsetzung von Diphenyläther mit drei Mol-Äqu., bzw. von 1,3-Diphenoxybenzol mit einem grossen Überschuss (8 Mol-Äqu.) Brom in CCl_4 in Gegenwart von Jod als Katalysator. 3-Brom-diphenyläther [4] und *p*-Bis(bromphenoxy)benzol [5] gewannen wir nach bekannten Methoden, die übrigen Brom-polyphenyläther durch die nachstehend aufgeführten Ullmann-Kondensationen:

1-(*p*-Bromphenoxy)-4-phenoxy-benzol (Sdp._{0,05} 183° , Smp. $72-74^\circ$). 4-Hydroxy-diphenyläther, erhalten durch Ätherspaltung des 4-Methoxy-diphenyläthers [6] mit HBr in Essigsäure, wird durch Erhitzen mit 1 Mol-Äqu. KOH in das Kaliumsalz übergeführt und dieses in Gegenwart von Kupferpulver durch Erwärmen mit 1 Mol-Äqu. 1,4-Dibrombenzol kondensiert.

In gleicher Weise wurden erhalten: 1-(*m*-Bromphenoxy)-4-phenoxy-benzol (Sdp._{0,05} 156°), aus 4-Hydroxy-diphenyläther, KOH und 1,3-Dibrombenzol (1:1:1); 1-(*p*-Bromphenoxy)-3-phenoxy-benzol (Sdp._{0,01} 168°), durch Kondensation des Kaliumsalzes des 3-Hydroxy-diphenyläthers mit 1,4-Dibrombenzol im Mol-Verh. 1:1:1; 3,5-Diphenoxy-1-brombenzol (Sdp._{0,01} 164° , Smp. 61°), durch die Reaktion von 1,3,5-Tribrombenzol mit 2 Mol-Äqu. Kaliumphenolat, und 4-(*p*-Bromphenoxy)-4'-phenoxy-diphenyläther (Sdp._{0,01} 250° , Smp. 123°), durch die Umsetzung von 4-Hydroxy-diphenyläther mit 4,4'-Dibrom-diphenyläther in Gegenwart von KOH (Mol-Verh. 1:1:1).

Darstellung der Silyl- und Siloxanyl-polyphenyläther. – *p*-Trimethylsilyl-diphenyläther (**1**) (nach Gl. 1). Trimethylchlorsilan (38 g, 0,35 Mol) wird durch Zutropfen mit der aus $74,7$ g (0,35 Mol) *p*-Brom-diphenyläther, 8,5 g (0,35 g-At.) Magnesium und 200 ml Diäthyläther (bzw. THF) erhaltenen Grignard-Lösung umgesetzt und der Ansatz anschliessend 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach vorsichtigem Hydrolysieren wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser

¹⁾ s. [1], S. 450.

²⁾ Die Bestimmung der thermischen Stabilität der Verbindungen erfolgte mit Hilfe des isothermen zeitlichen Druckanstieges über der sich zersetzenden Substanz bei verschiedenen Temperaturen [2].

gewaschen, das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und der verbleibende Rückstand über eine 35 cm *Vigreux*-Kolonne destilliert; Ausb. 58.9 g (81%). – Bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel wird nach Abtrennen der organischen Phase die wässrige Phase 2mal ausgeäthert.

Analog wurden dargestellt die Verbindungen **2** (aus Trimethylchlorsilan und *m*-Brom-diphenyläther, Ausb. 86%); **4** (Dimethylphenylchlorsilan/*p*-Brom-diphenyläther, 72%); **5** (Dimethylphenylchlorsilan/*m*-Brom-diphenyläther, 85%); **6** (Methyldiphenylchlorsilan/*p*-Brom-diphenyläther, 74,5%); zur Vervollständigung der Reaktion wird der Äther weitgehend abdestilliert, durch Xylol ersetzt und weitere 5 Std. gekocht; **7** (Methyldiphenylchlorsilan/*m*-Brom-diphenyläther, 65%; Bedingungen wie bei Verb. **6**); **14** (Trimethylchlorsilan/1-(*m*-Bromphenoxy)-4-phenoxybenzol, 69,3%; Lösungsm. THF); **15** (Dimethylphenylchlorsilan/1-(*m*-Bromphenoxy)-4-phenoxybenzol, 73,9%; Lösungsm. THF); **16** (Trimethylchlorsilan/1-(*p*-Bromphenoxy)-3-phenoxybenzol, 81,5%; Lösungsm. THF); **17** (Dimethylphenylchlorsilan/1-(*p*-Bromphenoxy)-3-phenoxybenzol, 75,5%; Lösungsm. THF); **18** (Methyldiphenylchlorsilan/1-(*p*-Bromphenoxy)-3-phenoxybenzol, 64,5%; Lösungsm. THF); **19** (Dimethylphenylchlorsilan/3,5-Diphenoxy-1-brombenzol, 68,7%; Lösungsm. THF); **22** und **23** (Trimethylchlorsilan bzw. Dimethylphenylchlorsilan/4-(*p*-Bromphenoxy)-4'-phenoxy-diphenyläther, 48% bzw. 55%; Lösungsm. THF; die Ausbeuten sind gaschromatographisch bestimmt); **28** (1,5-Dichlor-hexamethyltrisiloxan/*p*-Brom-diphenyläther, 37%; die Umsetzung erfolgt durch Zutropfen der *Grignard*-Lösung zur Lösung des Chlorsiloxans).

p-Dimethylchlorsilyl-diphenyläther (**30**) (Nach Gl. 4). Die *Grignard*-Lösung, dargestellt aus 249,1 g (1 Mol) *p*-Brom-diphenyläther, 24,3 g (1 Mol) Magnesium und 800 ml Äther, wird langsam zur stark gerührten Lösung von 150 g Dimethyldichlorsilan in 50 ml Xylol getropft und nach 30 Min. Kochen der Äther (zusammen mit dem Überschuss an Dimethyldichlorsilan) weitgehend abdestilliert und gleichzeitig durch Xylol ersetzt. Die Magnesiumsalze werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit abfiltriert, das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abgezogen und der Rückstand über eine 50 cm *Vigreux*-Kolonne fraktioniert; Ausb. 215 g (82%).

Analog wurden erhalten: **31** (Dimethyldichlorsilan/*m*-Brom-diphenyläther, 84,5%); **32** (Methylphenylchlorsilan/*p*-Brom-diphenyläther, 82%) und **33** (Dimethyldichlorsilan/1-(*p*-Bromphenoxy)-3-phenoxybenzol, 67%).

4,4'-Bis(trimethylsilyl)-diphenyläther (**10**) (nach Gl. 1). Zur kräftig gerührten Mischung von Magnesium (9,7 g, 0,4 g-At.), 43 g (0,4 Mol) Trimethylchlorsilan und 50 ml THF wird langsam die Lösung von 49,2 g (0,15 Mol) 4,4'-Dibrom-diphenyläther in 100 ml THF getropft und anschliessend durch 3-stg. Rückflusskochen die Reaktion zu Ende geführt. Der Ansatz wird hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase ausgeäthert. Die Ausbeute nach der Destillation beträgt 62,8% (29,6 g); Smp. 45° (aus Methanol).

Dargestellt wurden auf gleiche Weise die Verbindungen **11** (Trimethylchlorsilan/2,4,4'-Tri-brom-diphenyläther, 87%; aus Methanol) und **20** (Trimethylchlorsilan/*p*-Bis(*p*-bromphenoxy)benzol, 48%; aus Hexan).

1,3-Bis(*p*-phenoxyphenyl)-tetramethyldisiloxan (**24**) (nach Gl. 4a). Verbindung **30** (131,4 g, 0,5 Mol) hydrolysiert man in 400 ml Äther/Wasser 1:1 durch 4stg. Kochen, trennt dann die organische Phase ab und reinigt nach dem Entfernen des Äthers den Rückstand durch Destillation; Ausb. 99%.

In gleicher Weise werden durch Hydrolyse von **31** (52,5 g, 0,2 Mol) die Verbindung **25** (Ausb. 95%) und von **33** (26 g, 0,073 Mol) die Verbindung **27** (Ausb. 56,3%) erhalten.

1,3-Bis(*p*-phenoxyphenyl)-1,3-dimethyl-1,3-diphenyl-disiloxan (**26**) (nach Gl. 4b). *p*-Methylphenylchlorsilyl-diphenyläther (**32**) (32,5 g, 0,1 Mol) wird in 200 ml Äther/Wasser 1:1 3 Std. gekocht. Man trennt die Ätherphase ab, wäscht mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Die ätherische Lösung des *Silanols* wird mit 2,3 g (0,1 g-At.) Natrium 8 Std. rückflussgekocht, das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Natriumsilanolat in 100 ml Xylol gelöst und 10 Std. mit 32,5 g (0,1 Mol) der Verbindung **32** erhitzt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wird die Verbindung durch Destillation gereinigt; Ausb. 83,8%.

1-(*p*-Phenoxyphenyl)-1,1,3-trimethyl-3,3-diphenyl-disiloxan (**29**) (nach Gl. 5). Verbindung **30** (26,3 g, 0,1 Mol) gelöst in 20 ml Xylol wird mit 23,6 g (0,1 Mol) Natrium-methyldiphenylsilanolat in 200 ml Xylol 30 Min. gekocht, NaCl abgenutscht und der Ansatz wie üblich durch Destillation aufgearbeitet; Ausb. 79,6%.

2,4-Bis(*p*-trimethylsilyloxy)-1,5-bis(trimethylsilyl)-benzol (21) (nach Gl. 2). Zu einer gerührten Suspension von 9,2 g Natrium in 60 ml Xylol wird innert 45 Min. die Lösung von 28,9 g (0,05 Mol) 4,6-Bis(*p*-bromphenoxy)-1,3-dibrombenzol und 32 g Trimethylchlorsilan in 120 ml Xylol getropft und anschliessend das Gemisch während 5 Std. gekocht. Der Überschuss an Natrium und Trimethylchlorsilan wird durch vorsichtiges Versetzen mit Methanol zerstört, dann das Gemisch stark mit Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein dunkler krist. Rückstand, der mit heissem Methanol behandelt wird. Die Kristalle werden abfiltriert und aus Aceton/Wasser umkristallisiert; Smp. 165°, Ausb. 20,9 g (38%).

Analog wurden dargestellt die Verbindungen **12** (Trimethylchlorsilan/1-(*p*-Bromphenoxy)-4-phenoxy-benzol, 74%; aus Wasser/Methanol) und **13** (Dimethylphenylchlorsilan/1-(*p*-Bromphenoxy)-4-phenoxy-benzol, 71%).

o-Trimethylsilyl-diphenyläther (**3**) (nach Gl. 3). Diphenyläther (51,6 g, 0,3 Mol), *n*-Butyllithium (0,3 Mol in Hexan), 150 ml Diäthyläther und 150 ml THF werden zusammen unter N₂ während 16 Std. gekocht, dann mit 39 g (0,39 Mol) Trimethylchlorsilan umgesetzt und weitere 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung wird **3** über eine Drehband-Kolonnen fraktioniert; Ausb. 52,2 g (71%).

In gleicher Weise wurden erhalten **8** (Methyldiphenylchlorsilan/Diphenyläther/*n*-BuLi 1:1:1, 75,2%; zur Vervollständigung der Reaktion wird nach der Umsetzung mit Chlorsilan der Äther durch Xylol ersetzt und weitere 6 Std. gekocht); **9** (Trimethylchlorsilan/Diphenyläther/*n*-BuLi 2:1:2; 28,4% nach Dest. über eine Drehband-Kolonnen).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. L. Mahoney & E. R. Barnum in «Synthetic Lubricants», Edit. R. C. Gunderson & A. W. Hart, Reinhold Publishing Corp., New York, 1962.
- [2] W. Fink, Helv. 52, 1841 (1969).
- [3] W. Hoffmeister, Liebigs Ann. Chem. 159, 210 (1871).
- [4] E. S. Blake, J. A. Webster, G. F. Deebel, J. O. Smith, G. R. Wilson & J. R. Stemmiski, Technical Documentary Report No. ASD-TDR-63-728, Wright Air Development Center, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1964.
- [5] H. Staudinger & F. Staiger, Liebigs Ann. Chem. 517, 67 (1935).
- [6] T. R. Lea & R. Robinson, J. chem. Soc. 1926, 411.

27. Die Elektronenstruktur des Dicyclohepta[c d, g h]pentalens

von Klaus Müllen und Henning Reel

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule

Universitätstrasse 6, 8006 Zürich

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(27. IX. 72)

Summary. Dicyclohepta[c d, g h]pentalene is shown by ESR- and NMR.-spectroscopic evidence to be best represented as a perturbed [14] annulene. The orbital interaction between the π -perimeter and the ethylene-“bridge” is discussed.

Die Absorptions- und Elektronenspinresonanzspektren der 1,6;8,13-alkandiyli-
den-überbrückten [14]Annulene [1, 2] lassen sich befriedigend deuten, wenn die
Einflüsse der Brückengruppen und der spezifischen Ringgeometrien nur als «Störung»
der idealen Verhältnisse betrachtet werden. Demgegenüber sollte die Einführung
einer zentralen Äthyleneinheit als Brücke, die zu dem nicht-alternierenden π -System