

attraktiv. Darüber hinaus bestätigen die Befunde die kürzlich von uns und anderen gewonnene Erkenntnis^[7-10], daß Kupfer im Gegensatz zu Gold, das polyedrische *cis*-Bimetalcluster bildet, flache Anordnungen mit Cu₃-Einheiten bevorzugt. Substratmoleküle können entsprechend besser koordiniert und modifiziert werden^[11]. Wie Reaktion (a) zum Ausdruck bringt, kann ein Übergangsmetallhydrid aus einem Kupferalkoxid Alkohol freisetzen^[12]. Die Synthese von Methanol aus CO + H₂, bei der ein oxidischer Cu/Zn-Katalysator verwendet wird^[13], verläuft daher möglicherweise über die reduktive Eliminierung von CH₃OH aus ZnH- und CuOCH₃-Einheiten.

Eingegangen am 14. November 1985,
veränderte Fassung am 21. Januar 1986 [Z 1538]

- [1] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, London 1982, S. 763.
- [2] J. C. Huffman, M. A. Green, S. L. Kaiser, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5111.
- [3] [H₄Os(PMe₂Ph)₃] setzt sich innerhalb von 2 h bei 25°C vollständig mit [CuO₂Bu]₂ (Os:Cu 1:1) oder [H₆Cu₆(PPh₃)₆] (Os:Cu 1:1) um. Die Reaktionen wurden im 0.02 mmol-Maßstab in Benzol durchgeführt und 1 wurde in 70 bzw. 75% Ausbeute isoliert. ¹H-NMR (360 MHz, 21°C, C₆D₆): δ = -9.51 (m, OsH₃Cu), 1.66 (d, PMe, J = 6 Hz) sowie Resonanzen im Phenylbereich. ³P-NMR (40.5 MHz, 30°C, C₆D₆): δ = -29.6. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol: 2210 ± 240 (berechnet: 2014).
- [4] Kristalldaten (-161°C): a = 20.759(7), b = 29.553(15), c = 13.143(4) Å; β = 107.76(2)°; V = 7678.9 Å³, Z = 4, Raumgruppe: P2₁/n; R(F) = 0.049, R_w(F) = 0.049; Wasserstoffatome in berechneten Lagen. Von den insgesamt neun metallgebundenen Wasserstoffatomen konnten nur fünf gefunden werden. Daher wurden sie komplett weggelassen. Ausgewählte Strukturparameter: Os-P = 2.295(4) bis 2.313(4) Å, P-Os-P = 93.75(14) bis 106.37(14)°. Alle Winkel Cu-Os-Cu und Cu-Cu-Cu betragen annähernd 60° (± 1.6°), alle Winkel Os-Cu-Os etwa 180° (± 3.6°). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] K. Wald, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7648.
- [6] Für die Darstellung von Pt-Si- und Pt-Ge-Komplexen unter Wasserstoff-Abspaltung siehe: J. Chatt, C. Eaborn, S. Ibekwe, P. N. Kapoor, *Chem. Commun.* 1967, 869.
- [7] A. L. Casalnuovo, J. A. Casalnuovo, P. V. Nilsson, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2554.
- [8] G. Doyle, B. T. Heaton, E. Occhiello, *Organometallics* 4 (1985) 1224.
- [9] L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1759.
- [10] L. F. Rhodes, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5137.
- [11] Vergleichbare Ag₃-Dreiecke sind bekannt: F. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1760.
- [12] Vgl. die Hydrierung von [R₃PCuOrBu]₂: G. V. Goeden, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7354.
- [13] H. L. Kung, *Catal. Rev.* 22 (1980) 235.

Cobalt-katalysierte Cyclisierung von Bis(2-ethinylphenyl)ethin – neue Synthese von gewinkeltem [3]Phenyl (Terphenylen), einem Molekül mit einer Cyclohexatrien-Einheit**

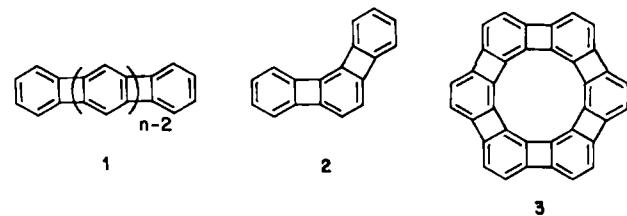
Von Rainer Diercks und K. Peter C. Vollhardt*

Wir haben vor einiger Zeit über eine iterative Synthese der [n]Phenylene 1 durch lineare Benzocyclobuta-Anellie-

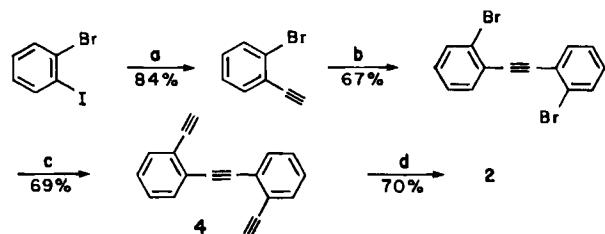
[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. R. Diercks
Department of Chemistry, University of California
and the Materials and Molecular Research Division
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (CA 20173) gefördert. K. P. C. V. ist Miller Research Professor in Residence (1985-1986). R. D. erhielt ein NATO Science Fellowship (1984-1985). Die Röntgen-Strukturanalyse wurde vom Institutskristallographen Dr. F. J. Hollander ausgeführt.

lung berichtet^[1]. Die Verbindungen 1 sind theoretisch interessante Moleküle, in denen (formal) aromatische Benzol- mit antiaromatischen Cyclobutadien-Einheiten alternieren. Bei einer topologisch alternativen Reihe sind die Ringe wie in 2 gewinkelt verknüpft; diese Reihe gipfelt in „Anti-Kekulé“ 3. In 3 haben, anders als in Kekulé^[2], sowohl der innere als auch der äußere Perimeter 4n π-Elektronen. Als Testsystem für die Synthese von 3 durch Cobalt-katalysierte Alkincyclisierung^[3] wählten wir 2, das bereits in niedriger Ausbeute durch Hochtemperaturpyrolyse erhalten worden war^[4]. Dieses Molekül und sein Isomer 1, n = 3, waren Gegenstand widersprüchlicher theoretischer Vergleiche^[1d, 5]. Indem wir größere Mengen an 2 zugänglich machen und seine Chemie und Struktur untersuchen, hoffen wir einen Beitrag zur Beilegung dieser Kontroversen zu liefern.



Eine retrosynthetische Analyse von 2 ergab, daß Bis(2-ethinylphenyl)ethin 4 die einfachste Vorstufe ist. Im Hinblick auf die Ringspannung von Biphenylen, die zu 64.3 bis 75.4 kcal mol⁻¹ geschätzt wurde^[6], und unter der Annahme, daß sich die Spannung in 2 kumuliert, bestand die Möglichkeit, daß die Umwandlung von 4 in 2 aus thermodynamischen Gründen unterbleiben würde, denn bei der Cyclotrimerisation von Ethin zu Benzol werden nur 143 kcal mol⁻¹ freigesetzt^[3] (oder für 4 → 2: 4C₆(C_B) + 2C₆(H) - 4C_B(C_B) - 2C_B(H) = -144.2 kcal mol⁻¹)^[7]. Außerdem war eine intramolekulare Cyclisierung des angestrebten Typs unbekannt^[3] und gelang beim verwandten 1,5,9-Decatriin nicht^[8].



Schema 1. a: 1) Trimethylsilylacetylen, [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, Et₃N, 25°C; 2) CH₃OH, KOH. b: o-Bromobiphenol, [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, Et₃N, 25°C. c: 1) Trimethylsilylacetylen, [PdCl₂(PPh₃)₂], CuI, Et₃N, 110°C; 2) CH₃OH, KOH. d: 1) [(C₅H₅)Co(CH₂=CH₂)₂], Tetrahydrofuran, -30°C; 2) CO (8 atm), 100°C.

Eine wirkungsvolle konvergente Synthese von 4 ist in Schema 1 skizziert. Sie beginnt mit o-Bromobenzol^[9], das durch iterative Sequenzen aus Palladium-katalysierten Kupplungen mit Trimethylsilylacetylen und Deblockierungen zu 4 umgesetzt wird^[10]. Erfreulicherweise läßt sich 4 (Fp = 74°C) mit [(C₅H₅)Co(CO)₂]^[3] als Katalysator (30% Ausbeute) oder besser schrittweise mit [(C₅H₅)Co(CH₂=CH₂)₂]^[11] zu 2 cyclisieren (70% Ausbeute; Kristalle, Fp = 185°C; Lit. [4]: 175-177°C). Die spektralen Daten stimmen mit den veröffentlichten überein. Die vorher nicht lokalisierten acht quartären C-Atome absorbieren, abgesehen vom ersten Signal [(C₆D₆, 125 MHz, 25°C):

$\delta = 136.16, 149.44, 149.49$ und 150.88 (je 2C)], wie in verwandten Verbindungen^[1d, 12]. Die Kopplungskonstante zwischen den beiden H-Atomen am zentralen Ring ($J = 6.42$ Hz, vorher nicht bestimmt) wurde aus den ^{13}C -Satelliten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten. Der Wert ist kleiner als $J_{\text{H}_1-\text{H}_2}$ (6.6 Hz) in 1, $n = 3$ ^[1d], und legt starke Lokalisierung der Bindungen nahe. In Einklang damit führte die katalytische Hydrierung von 2 (Pd/C, 10 atm H_2) mit über 99% Ausbeute zu einem Hexahydroderivat, dem die all-cis-Konfiguration zugeschrieben wurde^[13]. Seine konformative Beweglichkeit ist bei -60°C eingeschränkt^[14]. Bei Konkurrenzversuchen wurde 1 zwei- bis dreimal schneller als 2 hydriert.

Vorläufige cyclovoltammetrische Versuche mit 2 (Pt-Elektrode vs. Ag/Ag⁺, CH_3CN , 0.1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$) ergaben eine reversible Einelektronen- ($E_{1/2} = -2.34$ V) und anders als bei 1, $n = 3$, eine irreversible Zweielektronen-Reduktionsstufe ($E = -2.73$ V) sowie zusätzlich eine irreversible Oxidationsstufe ($E = 0.96$ V). In Gegenwart eines Kaliumspiegels wurde die gelbe Lösung von 2 in $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran sofort grün (vermutlich Farbe des Radikalions); anders als bei 1, $n = 3$, ließ sich auch bei verlängerter Reaktionszeit kein Dianion 2^{2-} beobachten.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2 zeigt ein ungewöhnlich stark abgeschirmtes Singulett für die H-Atome am mittleren Ring (CDCl_3 : $\delta = 6.13$ ^[4]; C_6D_6 : $\delta = 5.96$), das zunächst^[4] auf das Vorliegen von zwei stark paratropen cyclobutadienoiden Ringen hinzudeuten schien. Kürzlich wurde jedoch daraus auf verringerte Diatropie des mittleren Ringes geschlossen^[1d, 14]. Angesichts dieser Ungewissheit und um die Struktur von 2 mit der eines Tetrasilylderivats von 1, $n = 3$, vergleichen zu können^[1b, d], wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)^[15].

höfste^[1, 16]. Die Lokalisierung ist mit derjenigen in 1,3-Bu-tadien^[17], 1,3-Cyclohexadien^[18] und 1,3-Cyclopentadien^[19] vergleichbar! Daraus folgt, daß 2 die erste solche Einheit enthält, die durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist.

Schließlich können wir aus den Strukturdaten und der katalytischen Cyclisierung von 4 zu 2 eine obere Grenze für die gesamte Ringspannung in 2 abschätzen: ΔH^0 von $4 \rightarrow 2$ (Cyclohexatrien) = $4\text{C}_t(\text{C}_B) + 2\text{C}_t(\text{H}) - 4\text{C}_D(\text{C}_B, \text{C}) - 2\text{C}_D(\text{C}_D, \text{H}) = -122.54$ kcal mol⁻¹. Dieser Wert legt auch nahe, daß die zweite Cyclobutadien-Einheit in 2 beträchtlich weniger Spannung als die erste^[6] einbringt.

Eingegangen am 18. November 1985 [Z 1539]

- [1] a) B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 502; b) G. H. Hovakeemian, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994; c) H. E. Nelson, K. P. C. Vollhardt, Z.-Y. Yang, *ibid.* 97 (1985) 120 bzw. 24 (1985) 114; d) B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5670.
- [2] a) H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3487; b) H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *ibid.* 116 (1983) 3504.
- [3] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539.
- [4] J. W. Barton, R. B. Walker, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1005.
- [5] a) M. Randic, *Tetrahedron* 33 (1977) 1905; *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 444; *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1587; b) T. H. K. Barron, J. W. Barton, J. D. Johnson, *Tetrahedron* 22 (1966) 2609; c) C. Glidewell, D. Lloyd, *ibid.* 40 (1984) 4455.
- [6] a) A. F. Bedford, J. G. Carey, I. T. Millar, C. T. Mortimer, H. D. Sprin-gall, *J. Chem. Soc.* 1962, 3895; b) W. D. Good, *J. Chem. Thermodynamics* 10 (1978) 553.
- [7] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*. 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1976.
- [8] W. V. Dower, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlicht und *Angew. Chem.* 94 (1982) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 685; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1545.

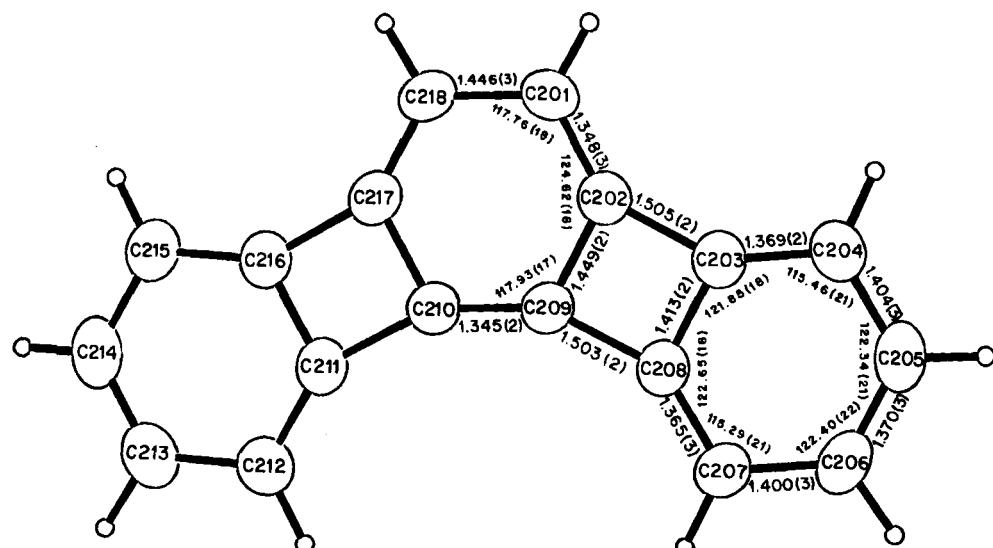


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 2 (IUPAC-Name: Benzo[3,4]cyclobuta[1,2-a]biphenyl) im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] gelten für das mittlere von jeweils drei gestapelten, sehr ähnlichen und recht symmetrischen Molekülen in der Elementarzelle. Die Bindungswinkel im viergliedrigen Ring weichen um weniger als 1° von 90° ab.

Das Molekül 2 ist völlig planar. Im Gegensatz zum Gerüst von 1, $n = 3$, alternieren die Bindungslängen in den äußeren Benzolringen nur wenig, etwa wie in gespannten Cycloalkabenzolen^[16a]. Dies ist mit der neueren $^1\text{H-NMR}$ -Analyse konsistent^[1d, 14]. Der mittlere Ring zeigt jedoch stark lokalisierte Bindungen; sie sind beträchtlich stärker lokalisiert als in allen bisher synthetisierten Verbindungen, in denen man die Cyclohexatrien-Einheit nachzuweisen

- [9] H. Heaney, I. T. Millar, *Org. Synth. Coll. Vol.* 5 (1973) 1120.
- [10] Drei der Zwischenstufen sind bereits auf anderen Wegen hergestellt worden: H. A. Staab, H. Mack, A. Nissen, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2310; H. Hommes, H. D. Verkrijssse, L. Brandsma, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2495; R. L. Letsinger, J. R. Nazy, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3013.
- [11] K. Jonas, E. Dettense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.

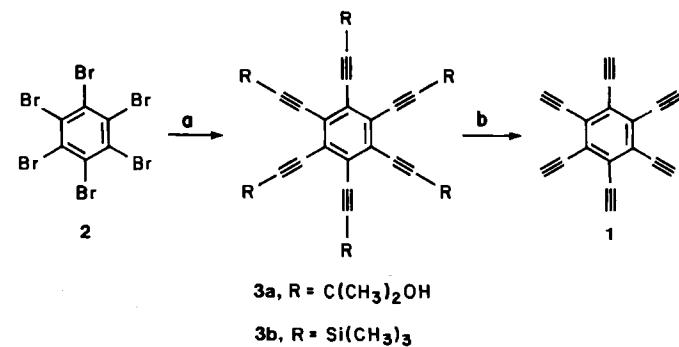
- [12] A. J. Jones, P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 241.
- [13] all-*cis*-4b,5,6a,10b,10c-Hexahydro-2: MS: *m/z* 232 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25°C): δ = 1.6 (bs, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 3.66 (bs, 2 H), 3.95 (bs, 2 H), 6.93 (m, 4 H), 7.07 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz, 25°C): δ = 41.36, 42.07 (2 C), 121.67, 122.83, 126.61, 126.90, 148.058, 148.061; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, -60°C): δ = 1.07 (ddd, J = 18, 18, 17 Hz, 1 H), 1.83 (ddd, J = 23, 13, 2.6 Hz, 1 H), 1.87 (dd, J = 11, 11 Hz, 1 H), 2.09 (b d, J = 7.5 Hz, 1 H), 3.52 (ddd, J = 23, 12, 6 Hz, 1 H), 3.86 (m, 2 H), 4.11 (dd, J = 10, 5 Hz, 1 H), 6.70 (d, J = 7.1 Hz, 1 H), 7.00 (m, 3 H), 7.12 (t, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.18 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.27 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.35 (d, J = 7.1 Hz, 1 H).
- [14] J. W. Barton, D. J. Rowe, *Tetrahedron* 41 (1985) 1323.
- [15] Monoklin, $C2/c$, a = 28.1885(22), b = 14.8313(15), c = 18.7964(18) Å, β = 119.747(7)°, V = 6822.8(24) Å³ bei 25°C, Z = 24, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.32 g cm⁻³, $\mu_{\text{ber.}}$ = 0.70 cm⁻¹; Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator); $3 \leq 2\theta \leq 50$ °; 6647 Reflexe, davon 5994 mit $F^2 > 1.5\sigma(F^2)$; R = 0.036, R_w = 0.044. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51749, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] a) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*. Academic Press, New York 1978; b) F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 900; c) J. D. Korp, R. P. Thummel, I. Bernal, *Tetrahedron* 33 (1977) 3069; R. P. Thummel, J. D. Korp, I. Bernal, R. L. Harlow, R. L. Soulen, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6916; R. E. Cobbley, F. W. B. Einstein, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 1908; E. R. Boyko, P. A. Vaughan, *ibid.* 17 (1964) 152.
- [17] W. Haugen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 1726; K. Kuchitsu, T. Fukuyama, Y. Morino, *J. Mol. Struct. 1* (1967-68) 463; C. W. Bock, P. George, G. J. Mains, M. Trachtman, *ibid.* 49 (1978) 211.
- [18] S. Saebø, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* 73 (1981) 137.
- [19] J. Kao, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 975.

Hexaethinylbenzol**

Von Rainer Diercks, James C. Armstrong, Roland Boese und K. Peter C. Vollhardt*

Hexaethinylbenzol 1 ist aus verschiedenen Gründen von außerordentlichem Interesse: 1. Als hochsymmetrisches Molekül ist es ästhetisch reizvoll. 2. Es ist neben 1,7,13-Cyclooctadecatrien-3,5,9,11,15,17-hexain^[11] der einzige weitere $C_{18}H_6$ -Kohlenwasserstoff^[11,2]; beide könnten über eine Serie von sigmatropen Umlagerungen^[3] ineinander umgewandelt werden. 3. Sein π -Elektronensystem könnte durch doppelte Aromatizität^[4] stabilisiert sein, wobei through-bond- und/oder through-space-Wechselwirkungen zwischen den beiden orthogonalen Sätzen von Ethinyl- π -Orbitalen auftreten könnten^[5]. 4. Es sollte als extrem elektronenreiche Spezies potentiell katalytisch aktive Übergangsmetallcluster binden können^[6]. 5. Es könnte ein ideales Ausgangsmaterial für Cobalt-katalysierte Cyclisierungen und damit für die Synthese triangularer Multiphenylene^[7,9] sein. 6. Als Monomer für (Co)Polymerisationen könnte es zu neuen leitfähigen Materialien umgesetzt werden^[8].

Als einfachster Weg zu 1 bot sich die Palladium-katalysierte sechsfache Ethinylierung von Hexahalogenbenzol mit einem geschützten Alkin und eine anschließende Schutzgruppenabspaltung an^[9]. Die Strategie schlug bei



Schema 1. a) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, CuI , PPh_3 (nur für 3a), Et_3N , $\text{RC}\equiv\text{CH}$ (3a: 34%; 3b: 28%); b) aus 3a: KOtBu , tBuOH (Ausbeute nicht genau bestimmbar); aus 3b: $\text{KF}\cdot\text{H}_2\text{O}$, [18]Krone-6, DME, 10 min (99%).

Hexaiodbenzol fehlt^[10], doch führte sie bei Hexabrombenzol 2 zum Ziel. In einer sechsfachen C-C-Verknüpfung konnte 2 mit 2-Methyl-3-buten-2-ol und mit Trimethylsilylacetylen^[11] zu 3a bzw. 3b umgesetzt werden (Schema 1, Tabelle 1); bei beiden Verbindungen ließ sich die Schutzgruppe abspalten. Aus 3a wurde 1 allerdings nie rein erhalten, es war immer mit Edukt verunreinigt. Die Deblockierung zu 1 war bei 3b einfacher und verlief praktisch quantitativ^[12] (Schema 1, Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Daten von 3a, b und 1.

3a [10]: Fp > 300°C (Zers.); UV (CH_3OH): λ = 273 (sh, $\lg\epsilon$ = 4.88), 289 (5.13), 297 (sh, 4.83), 309 (4.85) nm; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3340, 2991, 2939, 2233, 1420, 1378, 1366, 1220, 1156, 958 cm⁻¹; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): δ = 4.56 (s, 6 H), 1.58 (s, 36 H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD-CD}_3\text{COCD}_3$, 1 : 1): δ = 128.1, 105.2, 65.9, 31.7; MS (70 eV): *m/z* 570 (53), 552 (10), 465 (100), 425 (19), 300 (18).

3b: Fp = 320°C (Zers.); UV (Hexan): λ = 286 (sh, $\lg\epsilon$ = 4.76), 291 (4.86), 302 (5.18), 315 (sh, 4.87), 321 (4.95) nm; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2970, 2910, 2160, 1400, 1250, 940, 850, 760, 705, 640 cm⁻¹; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.26 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 128.0, 105.2, 101.0, 0.016; MS (70 eV): *m/z* 654.2828 (berechnet: 654.2841).

1: UV (DME): λ = 267 (sh, $\lg\epsilon$ (unter Annahme von quantitativer Umwandlung von 3b) = 4.77), 279 (5.02), 289 (sh, 4.69), 298 (4.76) nm; IR (DME): $\bar{\nu}$ = 3240, 2100 cm⁻¹, weitere Banden von Solvensbanden verdeckt oder nicht zu unterscheiden; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 3.17 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3SOCD_3): δ = 128.0, 91.54, 79.38; MS (70 eV): *m/z* 222 (100), 221 (22), 220 (14), 152 (19).

Hexaethinylbenzol 1 kann als weißes Pulver ausgefällt werden, das sich unter Luftausschluß langsam und an der Luft schnell braun färbt. 1 löst sich nur in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan (DME) oder Dimethylsulfoxid (DMSO), und es kann in diesen gelöst aufbewahrt werden. Erste Versuche ergaben, daß 1 und 3b Übergangsmetallkomplexe bilden.

Die spektroskopischen Daten von 1 und 3 ähneln denen von anderen Ethinylbenzol-Derivaten^[9,13]. Für eine periphere Konjugation finden sich keine spektroskopischen Hinweise. Die UV-Absorptionen von 1 und 3 sind gegenüber denen von Phenylacetylen und Phenyl(trimethylsilyl)acetylen^[14] bathochrom verschoben. Im Massenspektrum von Phenyl(trimethylsilyl)acetylen röhrt der Basispeak von $M^+ - \text{CH}_3$ (*m/z* 159) her, und Me_3Si^+ gibt praktisch kein Signal^[15]; hingegen ist bei 3b Me_3Si^+ das einzige dominierende Fragment. Wegen der Neuartigkeit von 1 und 3 bestimmten wir die Struktur von 3b durch Röntgenbeugung (Abb. 1)^[16].

Überraschenderweise ist das Molekül – wenigstens im Kristall – nicht symmetrisch, und die Ethinylreste sind

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. R. Diercks, J. C. Armstrong
Department of Chemistry, University of California
and the Center for Advanced Materials,
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy (Materials Science Division, Office of Basic Energy Sciences, Office of Energy Research, Contract Nr. DE-AC03-67SF00098) gefördert. J. C. A. war ein IBM Polymer Fellow (1984-1985). R. D. erhielt ein NATO Science Fellowship (1984-1985). K. P. C. V. ist Miller Professor in Residence (1985-1986).