

attraktiv. Darüber hinaus bestätigen die Befunde die kürzlich von uns und anderen gewonnene Erkenntnis<sup>[7-10]</sup>, daß Kupfer im Gegensatz zu Gold, das polyedrische *closo*-Bimetallcluster bildet, flache Anordnungen mit Cu<sub>3</sub>-Einheiten bevorzugt. Substratmoleküle können entsprechend besser koordiniert und modifiziert werden<sup>[11]</sup>. Wie Reaktion (a) zum Ausdruck bringt, kann ein Übergangsmetallhydrid aus einem Kupferalkoxid Alkohol freisetzen<sup>[12]</sup>. Die Synthese von Methanol aus CO + H<sub>2</sub>, bei der ein oxidischer Cu/Zn-Katalysator verwendet wird<sup>[13]</sup>, verläuft daher möglicherweise über die reduktive Eliminierung von CH<sub>3</sub>OH aus ZnH- und CuOCH<sub>3</sub>-Einheiten.

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

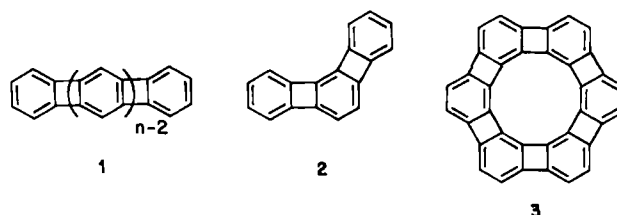
- [1] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, London 1982, S. 763.
- [2] J. C. Huffman, M. A. Green, S. L. Kaiser, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5111.
- [3] [H<sub>2</sub>Os(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>] setzt sich innerhalb von 2 h bei 25°C vollständig mit [CuOtBu]<sub>4</sub> (Os:Cu 1:1) oder [H<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (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. <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, 21°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -9.51 (m, OsH<sub>2</sub>Cu), 1.66 (d, PMe, J = 6 Hz) sowie Resonanzen im Phenylbereich. <sup>31</sup>P-NMR (40.5 MHz, 30°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 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 Å<sup>3</sup>, Z = 4, Raumgruppe: P2<sub>1</sub>/n; R(F) = 0.049, R<sub>w</sub>(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 Ag<sub>3</sub>-Dreiecke sind bekannt: F. Bachechi, J. Ott, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1760.
- [12] Vgl. die Hydrierung von [R<sub>3</sub>PCuOtBu]<sub>2</sub>: 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-ethynylphenyl)ethin – neue Synthese von gewinkeltem [3]Phenylen (Terphenylen), einem Molekül mit einer Cyclohexatrien-Einheit\*\*

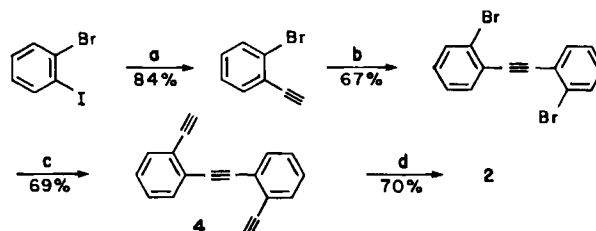
Von Rainer Diercks und K. Peter C. Vollhardt\*

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

rung berichtet<sup>[1]</sup>. 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-Kekulen“ 3. In 3 haben, anders als in Kekulen<sup>[2]</sup>, sowohl der innere als auch der äußere Perimeter 4n π-Elektronen. Als Testsystem für die Synthese von 3 durch Cobalt-katalysierte Alkincyclisierung<sup>[3]</sup> wählten wir 2, das bereits in niedriger Ausbeute durch Hochtemperaturpyrolyse erhalten worden war<sup>[4]</sup>. Dieses Molekül und sein Isomer 1, n=3, waren Gegenstand widersprüchlicher theoretischer Vergleiche<sup>[1d,5]</sup>. 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-ethynylphenyl)ethin 4 die einfachste Vorstufe ist. Im Hinblick auf die Ringspannung von Biphenylen, die zu 64.3 bis 75.4 kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt wurde<sup>[6]</sup>, 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<sup>-1</sup> freigesetzt<sup>[3]</sup> (oder für 4 → 2: 4 C<sub>1</sub>(C<sub>B</sub>) + 2 C<sub>1</sub>(H) - 4 C<sub>B</sub>(C<sub>B</sub>) - 2 C<sub>B</sub>(H) = -144.2 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[7]</sup>. Außerdem war eine intramolekulare Cyclisierung des angestrebten Typs unbekannt<sup>[3]</sup> und gelang beim verwandten 1,5,9-Decatriin nicht<sup>[8]</sup>.



Schema 1. a: 1) Trimethylsilylacetylen, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 25°C; 2) CH<sub>3</sub>OH, KOH. b: *o*-Bromiodbenzol, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 25°C. c: 1) Trimethylsilylacetylen, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 110°C; 2) CH<sub>3</sub>OH, KOH. d: 1) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], Tetrahydrofuran, -30°C; 2) CO (8 atm), 100°C.

Eine wirkungsvolle konvergente Synthese von 4 ist in Schema 1 skizziert. Sie beginnt mit *o*-Bromiodbenzol<sup>[9]</sup>, das durch iterative Sequenzen aus Palladium-katalysierten Kupplungen mit Trimethylsilylacetylen und Deblockierungen zu 4 umgesetzt wird<sup>[10]</sup>. Erfreulicherweise läßt sich 4 (Fp = 74°C) mit [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CO)<sub>2</sub>]<sup>[3]</sup> als Katalysator (30% Ausbeute) oder besser schrittweise mit [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[11]</sup> 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 [(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125 MHz, 25°C):

[\*] 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.

$\delta = 136.16, 149.44, 149.49$  und  $150.88$  (je 2C)), wie in verwandten Verbindungen<sup>[1d,12]</sup>. Die Kopplungskonstante zwischen den beiden H-Atomen am zentralen Ring ( $J = 6.42$  Hz, vorher nicht bestimmt) wurde aus den  $^{13}\text{C}$ -Satelliten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhalten. Der Wert ist kleiner als  $J_{\text{H1-H2}}$  (6.6 Hz) in **1**,  $n = 3$ <sup>[1d]</sup>, und legt starke Lokalisierung der Bindungen nahe. In Einklang damit führte die katalytische Hydrierung von **2** (Pd/C, 10 atm  $\text{H}_2$ ) mit über 99% Ausbeute zu einem Hexahydroderivat, dem die all-*cis*-Konfiguration zugeschrieben wurde<sup>[13]</sup>. Seine konformative Beweglichkeit ist bei  $-60^\circ\text{C}$  eingeschränkt<sup>[11]</sup>. Bei Konkurrenzversuchen wurde **1** zwei- bis dreimal schneller als **2** hydriert.

Vorläufige cyclovoltammetrische Versuche mit **2** (Pt-Elektrode vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $0.1\text{ M Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ ) 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  $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$  sofort grün (vermutlich Farbe des Radikalanions); 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 ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 6.13$ <sup>[1d]</sup>;  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 5.96$ ), das zunächst<sup>[4]</sup> auf das Vorliegen von zwei stark paratropen cyclobutadienoiden Ringen hindeuten schien. Kürzlich wurde jedoch daraus auf verringerte Diatropie des mittleren Ringes geschlossen<sup>[1d,14]</sup>. Angesichts dieser Ungewißheit und um die Struktur von **2** mit der eines Tetrasilylderivats von **1**,  $n = 3$ , vergleichen zu können<sup>[1b,d]</sup>, wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)<sup>[15]</sup>.

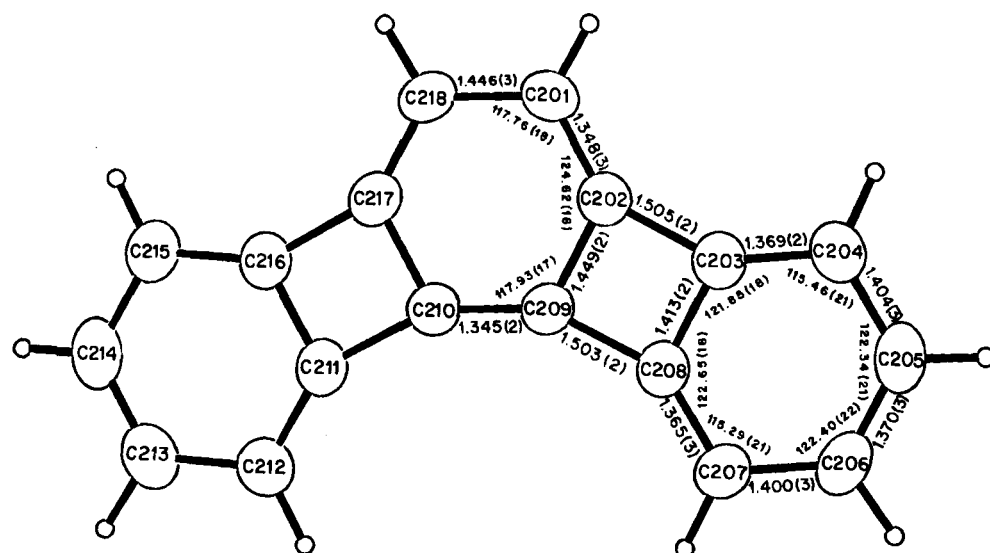


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **2** (IUPAC-Name: Benzo[3,4]cyclobuta[1,2-*a*]biphenyl) im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] gelten für das mittlere von jeweils drei gestapelten, sehr ähnlichen und recht symmetrischen Molekülen in der Elementarzelle. Die Bindungswinkel im viergliedrigen Ring weichen um weniger als  $1^\circ$  von  $90^\circ$  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<sup>[16a]</sup>. Dies ist mit der neueren  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse konsistent<sup>[1d,14]</sup>. 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

hoffte<sup>[1,16]</sup>. Die Lokalisierung ist mit derjenigen in 1,3-Butadien<sup>[17]</sup>, 1,3-Cyclohexadien<sup>[18]</sup> und 1,3-Cyclopentadien<sup>[19]</sup> 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:  $\Delta H^\circ$  von  $4 \rightarrow 2$  (Cyclohexatrien)  $= 4C_t(\text{C}_6) + 2C_t(\text{H}) - 4C_D(\text{C}_6, \text{C}) - 2C_D(\text{C}_D, \text{H}) = -122.54$  kcal mol $^{-1}$ . Dieser Wert legt auch nahe, daß die zweite Cyclobutadien-Einheit in **2** beträchtlich weniger Spannung als die erste<sup>[6]</sup> 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. Helson, 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. Springall, *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.

- [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. Verkruisje, L. Brandsma, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2495; R. L. Letsinger, J. R. Nazy, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3013.
- [11] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 716; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1005.

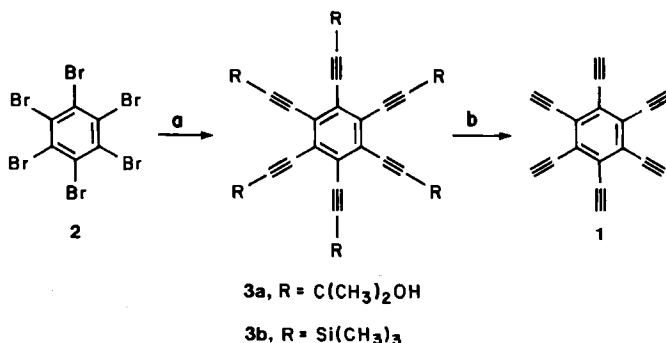
- [12] A. J. Jones, P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 241.
- [13] all-cis-4b,5,6,6a,10b,10c-Hexahydro-2: MS:  $m/z$  232 ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 1.6 (bs, 2H), 1.80 (m, 2H), 3.66 (bs, 2H), 3.95 (bs, 2H), 6.93 (m, 4H), 7.07 (m, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 41.36, 42.07 (2C), 121.67, 122.83, 126.61, 126.90, 148.058, 148.061;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 1.07 (ddd,  $J$  = 18, 18, 17 Hz, 1H), 1.83 (ddd,  $J$  = 23, 13, 2.6 Hz, 1H), 1.87 (dd,  $J$  = 11, 11 Hz, 1H), 2.09 (b d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 3.52 (ddd,  $J$  = 23, 12, 6 Hz, 1H), 3.86 (m, 2H), 4.11 (dd,  $J$  = 10, 5 Hz, 1H), 6.70 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1H), 7.00 (m, 3H), 7.12 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.18 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 7.27 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 7.35 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1H).
- [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,  $\beta$  =  $119.747(7)^\circ$ ,  $V$  = 6822.8(24) Å<sup>3</sup> bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $Z$  = 24,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.32 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{ber.}}$  = 0.70 cm<sup>-1</sup>;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator);  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; 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. Cobbleddick, 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.

## Hexaethynylbenzol\*\*

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

Hexaethynylbenzol **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<sup>[1]</sup> der einzige weitere  $\text{C}_{18}\text{H}_6$ -Kohlenwasserstoff<sup>[1,2]</sup>; beide könnten über eine Serie von sigmatropen Umlagerungen<sup>[3]</sup> ineinander umgewandelt werden. 3. Sein  $\pi$ -Elektronensystem könnte durch doppelte Aromatizität<sup>[4]</sup> stabilisiert sein, wobei through-bond- und/oder through-space-Wechselwirkungen zwischen den beiden orthogonalen Sätzen von Ethinyl- $\pi$ -Orbitalen auftreten könnten<sup>[5]</sup>. 4. Es sollte als extrem elektronenreiche Spezies potentiell katalytisch aktive Übergangsmetallcluster binden können<sup>[6]</sup>. 5. Es könnte ein ideales Ausgangsmaterial für Cobalt-katalysierte Cyclisierungen und damit für die Synthese triangularer Multiphenylene<sup>[7,9]</sup> sein. 6. Als Monomer für (Co)Polymerisationen könnte es zu neuen leitfähigen Materialien umgesetzt werden<sup>[8]</sup>.

Als einfachster Weg zu **1** bot sich die Palladium-katalysierte sechsfache Ethinylierung von Hexahalogbenzol mit einem geschützten Alkin und eine anschließende Schutzgruppenabspaltung an<sup>[9]</sup>. Die Strategie schlug bei



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

Hexaiodbenzol fehl<sup>[10]</sup>, 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<sup>[11]</sup> 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<sup>[12]</sup> (Schema 1, Tabelle 1).

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

<b>3a</b> [10]: $F_p > 300^\circ\text{C}$ (Zers.); UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): $\lambda$ = 273 (sh, $\lg \epsilon$ = 4.88), 289 (5.13), 297 (sh, 4.83), 309 (4.85) nm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3340, 2991, 2939, 2233, 1420, 1378, 1366, 1220, 1156, 958 cm <sup>-1</sup> ; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): $\delta$ = 4.56 (s, 6H), 1.58 (s, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{OD}\cdot\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 1:1): $\delta$ = 128.1, 105.2, 65.9, 31.7; MS (70 eV): $m/z$ 570 (53), 552 (10), 465 (100), 425 (19), 300 (18).
<b>3b</b> : $F_p = 320^\circ\text{C}$ (Zers.); UV (Hexan): $\lambda$ = 286 (sh, $\lg \epsilon$ = 4.76), 291 (4.86), 302 (5.18), 315 (sh, 4.87), 321 (4.95) nm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2910, 2160, 1400, 1250, 940, 850, 760, 705, 640 cm <sup>-1</sup> ; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 0.26 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 128.0, 105.2, 101.0, 0.016; MS (70 eV): $m/z$ 654.2828 (berechnet: 654.2841).
<b>1</b> : UV (DME): $\lambda$ = 267 (sh, $\lg \epsilon$ (unter Annahme von quantitativer Umwandlung von <b>3b</b> ) = 4.77), 279 (5.02), 289 (sh, 4.69), 298 (4.76) nm; IR (DME): $\tilde{\nu}$ = 3240, 2100 cm <sup>-1</sup> , weitere Banden von Solvensbanden verdeckt oder nicht zu unterscheiden; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta$ = 3.17 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$ ): $\delta$ = 128.0, 91.54, 79.38; MS (70 eV): $m/z$ 222 (100), 221 (22), 220 (14), 152 (19).

Hexaethynylbenzol **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<sup>[9,13]</sup>. 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<sup>[14]</sup> bathochrom verschoben. Im Massenspektrum von Phenyl(trimethylsilyl)acetylen rührt der Basispeak von  $M^+ - \text{CH}_3$  ( $m/z$  159) her, und  $\text{Me}_3\text{Si}^+$  gibt praktisch kein Signal<sup>[15]</sup>; hingegen ist bei **3b**  $\text{Me}_3\text{Si}^+$  das einzige dominierende Fragment. Wegen der Neuartigkeit von **1** und **3** bestimmten wir die Struktur von **3b** durch Röntgenbeugung (Abb. 1)<sup>[16]</sup>.

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).