

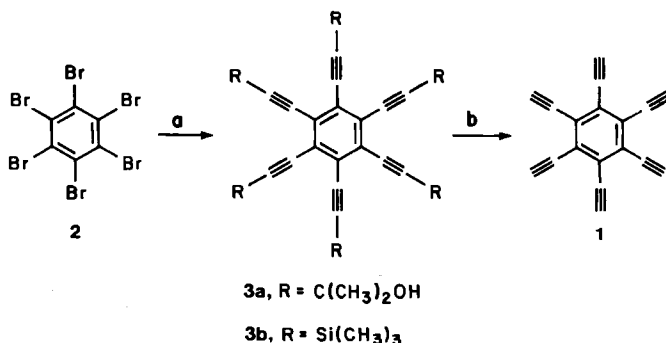
- [12] A. J. Jones, P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 241.
- [13] all-cis-4b,5,6,6a,10b,10c-Hexahydro-2: MS:  $m/z$  232 ( $M^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 1.6 (bs, 2H), 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**:  $\text{KOtBu}$ ,  $t\text{BuOH}$  (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 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ): $\delta$ = 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 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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 $\text{cm}^{-1}$ , 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).

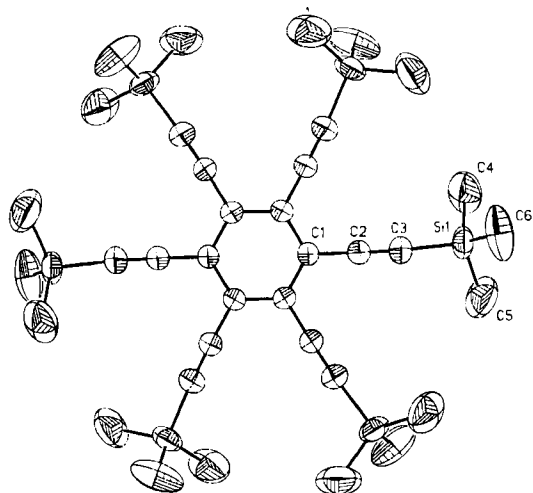


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall [16]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.432(3), C1-C1a 1.406(3), C1-C1b 1.406(1), C2-C3 1.195(3), Si1-C3 1.836(2); C2-C1-C1a 120.3(2), C2-C1-C1b 119.7(2), C1-C2-C3 176.5(2), Si1-C3-C2 175.0, C1-C2-C3-Si1 17.5, C2-C1-C1a-C2a 4.4. C1a und C1b bezeichnen die im Benzolring zu C1 benachbarten C-Atome.

nicht exakt linear. Es liegt keine symmetrische „Radialenstruktur“ vor, da die Trimethylsilylgruppen abgewinkelt sind. Sie befinden sich abwechselnd ober- und unterhalb der Molekülebene und sind bezüglich der C1-C2-C3-Achse immer in dieselbe Richtung abgelenkt (Abb. 2). Der geringste intramolekulare „nichtbindende“ H-H-Abstand zwischen zwei Trimethylsilylgruppen beträgt 2.72 Å.

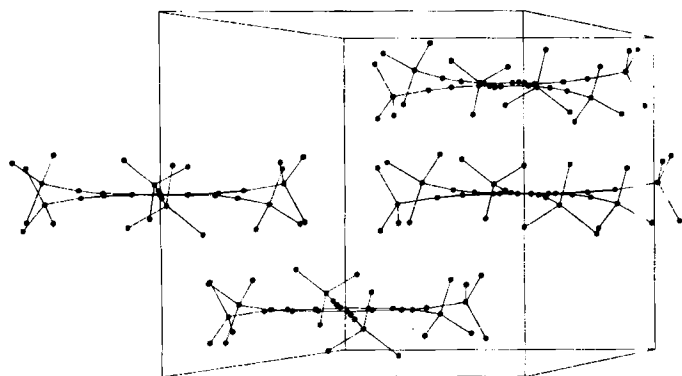


Abb. 2. Seitenansicht einer Elementarzelle der Kristallstruktur von **3b** [16].

Berechnet man die Struktur bei idealer Symmetrie (planares System, Torsionswinkel C1-C2-C3-Si 10°, gleiche Bindungslängen), so resultiert ein „nichtbindender“ H-H-Abstand von 2.30 Å, ein Betrag, der geringer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier H-Atome. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Molekülverzerrung, zumindest zu einem großen Teil, durch intramolekulare Abstoßungen der sperrigen Trimethylsilylgruppen verursacht wird. Die Bindungen im aromatischen Sechsring sind fast 0.02 Å länger als in Phenylacetylen<sup>[17]</sup>, während die Bindung zwischen Sechsring und Dreifachbindung sowie letztere etwas kürzer sind.

Eingegangen am 2. Dezember 1985 [Z 1560]

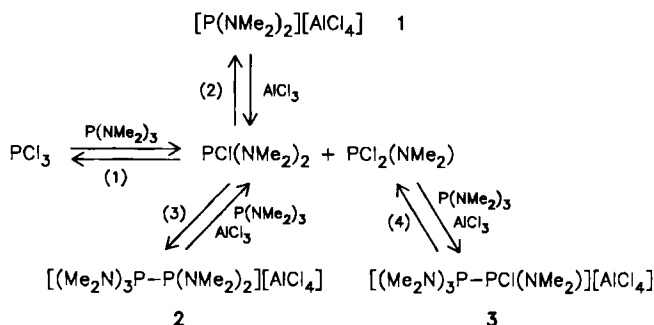
- [1] W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5991.  
 [2] I. Agranat, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1399; M. Randic, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4428.  
 [3] R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 660.

- [4] J. Chandrasekhar, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3707.  
 [5] H. D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 283.  
 [6] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 219.  
 [7] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539.  
 [8] G. Wegner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361; W. Wiedemann, *Chem. Ztg.* 106 (1982) 275, 313; R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette, *Chem. Rev.* 82 (1982) 209; G. A. Pagani, G. Gardini, *Chim. Ind. (Milan)* 66 (1984) 244; R. W. Munn, *Chem. Br.* 20 (1984) 709; T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 51.  
 [9] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5670.  
 [10] a) C. H. Cloutour, U. Groth, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlicht; b) **3a** wurde angeblich schon früher erhalten (allerdings unvollständig charakterisiert), konnte jedoch nicht deblockiert werden: A. A. Moroz, M. S. Shvartsberg, I. L. Kotlyarevskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1979, 851.  
 [11] S. J. Havens, P. M. Hergenrother, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1763.  
 [12] Arbeitsvorschrift: **3b**: 1.104 g (2.00 mmol) Hexabrombenzol, 140 mg (0.199 mmol)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , 20 mg (0.105 mmol) CuI und 1.2 g (12.22 mmol) Trimethylsilylacetylen wurden in einer Fischer-Porter-Flasche auf 100°C erwärmt. Zwei weitere Portionen Alkin – je 0.6 g (6.1 mmol) – wurden nach 24 h und 48 h zugegeben. Wäßrige Aufarbeitung und Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  (Hexan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 85:15) ergaben 367 mg **3b** (28%). – 1: 643 mg (0.981 mmol) **3b** wurden in 140 mL entgastem DME unter  $\text{N}_2$  mit 7.5 g (79.68 mmol)  $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 296 mg (1.233 mmol) [18]Krone-6 bei 0°C 2.5 h umgesetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Zugabe von 100 mL Benzol ergab das Produkt als weißen Niederschlag.  
 [13] a) R. Nast, H.-P. Müller, *Chem. Ber.* 111 (1978) 415; b) T. B. Grindley, K. F. Johnson, A. R. Katritzky, H. J. Keogh, C. Thirkettle, R. D. Topsom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 1974, 282.  
 [14] H. Bock, H. Alt, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1784.  
 [15] W. P. Weber, A. K. Willard, H. G. Boettger, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 1620.  
 [16] Rhombisch,  $R\bar{3}$ ,  $a = b = 15.729(5)$ ,  $c = 15.809(9)$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 3387(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.97$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.99$  cm<sup>-1</sup>;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator); Scanbereich:  $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ; Gesamtzahl der Reflexe: 2562, beobachtete Reflexe: 1529 ( $F_0 \geq 4.5\sigma(F)$ ),  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.060$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51695, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.  
 [17] A. P. Cox, I. C. Ewart, W. M. Stigliani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 71 (1975) 504.

## Neue Produkte aus $\text{PCl}_3$ , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{AlCl}_3$ \*\*

Von Alfred Schmidpeter\* und Siegfried Lochschmidt  
 Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

$\text{PCl}_3$  reagiert mit  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  unter Substituentenaustausch [Rkt. (1)]<sup>[1]</sup>. Mit  $\text{AlCl}_3$  als dritter Komponente entstehen daraus weiterhin nach Reaktion (2) bis (4) die Phos-



\* Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. S. Lochschmidt  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.