

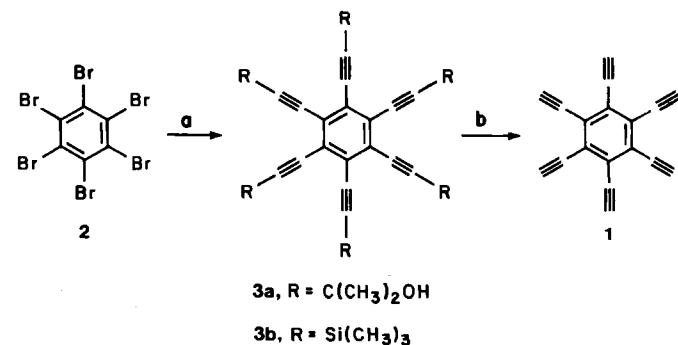
- [12] A. J. Jones, P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 85 (1973) 260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 241.
- [13] all-cis-4b,5,6a,10b,10c-Hexahydro-2: MS: m/z 232 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 25°C): δ = 1.6 (bs, 2 H), 1.80 (m, 2 H), 3.66 (bs, 2 H), 3.95 (bs, 2 H), 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 (2C), 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, C_2/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 κ -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. Cobbleyck, 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 , $t\text{BuOH}$ (Ausbeute nicht genau bestimmbar); aus 3b : $\text{KF}\cdot\text{H}_2\text{O}$, [18]Krone-6, DME , 10 min (99%).

Hexaiodbenzol fehlt^[10], doch führte sie bei Hexabrombenzol 2 zum Ziel. In einer sechsfachen C-C-Verknüpfung konnte 2 mit 2-Methyl-3-butin-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): $\tilde{\nu}$ = 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): $\tilde{\nu}$ = 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): $\tilde{\nu}$ = 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).

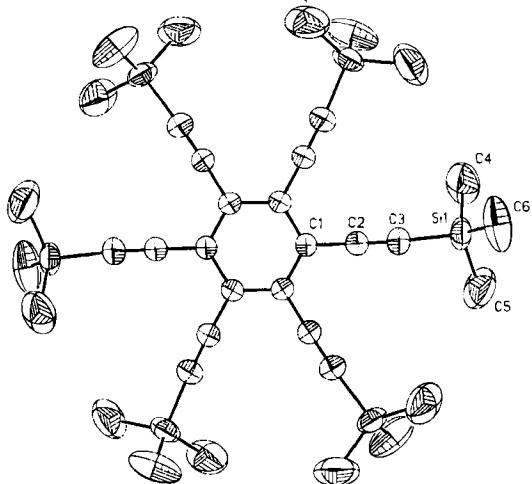


Abb. I. Struktur von 3b im Kristall [16]. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1-C2 1.432(3), C1-C1a 1.406(3), C1-C1b 1.406(1), C2-C3 1.195(3), Si1-C3 1.836(2); C2-C1-C1a 120.3(2), C2-C1-C1b 119.7(2), C1-C-2-C3 176.5(2), Si1-C3-C2 175.0, C1-C2-C3-Si1 17.5, C2-C1-C1a-C2a 4.4. C1a und 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.

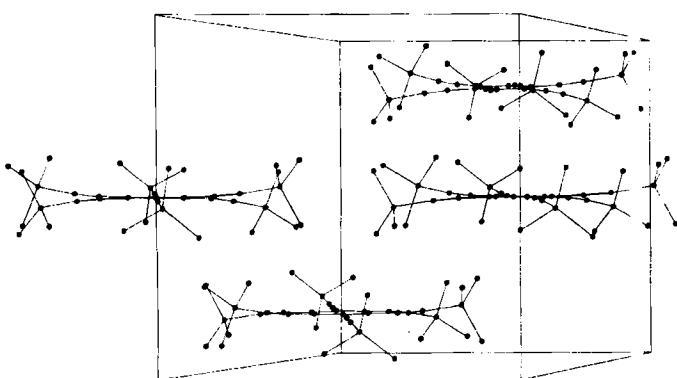


Abb. 2. Seitenansicht einer Elementarzelle der Kristallstruktur von **3b** [16].

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 Abstötungen der sperrigen Trimethylsilylgruppen verursacht wird. Die Bindungen im aromatischen Sechsring sind fast 0.02 Å länger als in Phenylacetylen^[17], während die Bindung zwischen Sechsring und Dreifachbindung sowie letztere etwas kürzer sind.

Eingegangen am 2. Dezember 1985 [Z 1560]

- [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. Shackle, *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. Beris, G. H. Hovakemeian, 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 SiO_2 (Hexan- CH_2Cl_2 , 85 : 15) ergaben 367 mg 3b (28%). – 1 : 643 mg (0.981 mmol) 3b wurden in 140 mL entgastem DME unter 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 dünn-schichtchromatographisch 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.

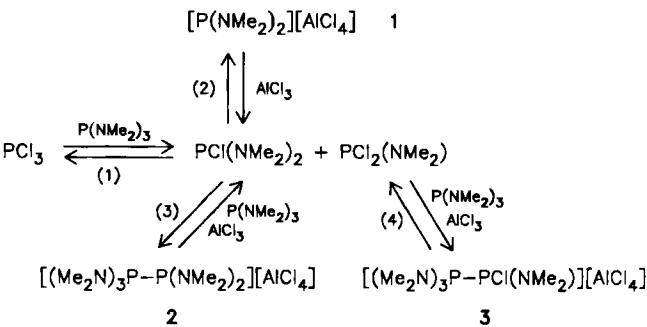
[16] Rhombisch, $R\bar{3}$, $a=b=15.729(5)$, $c=15.809(9)$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=3387(3)$ Å 3 , $Z=3$, $\rho_{\text{ber.}}=0.97$ g cm $^{-3}$, $\mu=1.99$ cm $^{-1}$; Mo K_α -Strahlung (Graphitmonochromator); Scansbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; Gesamtzahl der Reflexe: 2562, beobachtete Reflexe: 1529 ($F_0 \geq 4.5 \sigma(F)$), $R=0.059$, $R_w=0.060$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung 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 PCl_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und AlCl_3^{**}

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

PCl_3 reagiert mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ unter Substituentenaustausch [Rkt. (1)]^[1]. Mit 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.