

WALTER HÜBEL und CORNELIS HOOGZAND

Die cyclisierende Trimerisierung von Alkinen mit Hilfe von Metallcarbonyl-Verbindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der European Research Associates
Brüssel

(Eingegangen am 7. August 1959)

Mono- und disubstituierte Acetylene lassen sich, am besten in einem organischen Lösungsmittel, in Gegenwart kleiner Mengen von Metallcarbonyl-Verbindungen durch Erhitzen in Benzolderivate überführen. Unsymm. Alkine, RC_2R' , liefern ausschließlich Benzolderivate mit gleichen Substituenten in den Stellungen 1.2.4 bzw. 3.5.6. Nach dieser Methode kann eine Reihe neuer substituierter Benzole dargestellt werden. — Es wird angenommen, daß die Trimerisierung über intermediär auftretende Organo-Metallcarbonyl-Komplexe abläuft.

Die cyclisierende Trimerisierung von Acetylen und Propargylalkohol mit Triphenylphosphin-nickelcarbonyl als Katalysator wurde erstmals von W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIEK¹⁾ beschrieben. Eine weitere Untersuchung dieser Reaktion durch J. D. ROSE und F. S. STATHAM²⁾ ergab, daß auch Phenyläthynylcarbinol sowie Phenylacetylen mit $Ni(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$ in Benzolderivate übergeführt werden können.

In verschiedenen Arbeitskreisen wurden inzwischen andere Katalysatoren für die cyclisierende Trimerisierung von Alkinen verwendet: Borhaltige Silicium-Aluminium-Oxyde³⁾, Chromoxyd auf verschiedenen Trägersubstanzen⁴⁾, Aluminiumalkyle mit $TiCl_4$ ⁵⁾ und Triäthylchromtris-tetrahydrofuranat⁶⁾. Die angegebenen Beispiele beschränken sich jedoch auf Acetylen-Kohlenwasserstoffe.

Bei der Darstellung von Organo-Metallcarbonyl-Verbindungen aus Metallcarbonylen und mono- bzw. disubstituierten Acetylenderivaten⁷⁾ beobachteten wir gelegentlich die Bildung entsprechend substituierter Benzole. Dies veranlaßte uns, die Trimerisierung von Alkinen mit Hilfe von Metallcarbonylen bzw. einigen Organo-Metallcarbonylen eingehender zu untersuchen.

A. DIE CYCLISIERENDE TRIMERISIERUNG VON ALKINEN

Als Vorversuche wurden einige Reaktionen ohne Lösungsmittel ausgeführt durch einfaches Erhitzen der Acetylenverbindung mit dem Metallcarbonyl.

Während sich reines Diphenylacetylen selbst bei längerem Erhitzen auf 340° chemisch nicht verändert, tritt in Gegenwart von wenig $Fe_3(CO)_{12}$ bereits bei 260 bis

1) Liebigs Ann. Chem. **560**, 104 [1948].

2) J. chem. Soc. [London] **1950**, 69.

3) I. SHAPIRO und H. G. WEISS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3294 [1957].

4) W. C. LANNING und A. CLARK, Amer. Pat. Nr. 2819325 vom 7. 1. 1958, C. A. **52 P 5807d** [1958].

5) W. R. SMITH, Engl. Pat. Nr. 802510 vom 8. 10. 1958, C. A. **53 P 8070i** [1959]; B. FRANZUS, P. J. CANTERINO und R. A. WICKLIFFE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1514 [1959].

6) H. H. ZEISS und W. HERWIG, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2913 [1958].

7) W. HÜBEL und E. H. BRAYE, J. inorg. nucl. Chem. **10**, 250 [1959].

280° eine heftige Reaktion ein, bei der Hexaphenyl-benzol in guten Ausbeuten entsteht. Wie Tab. 1 zeigt, kann man für die Trimerisierung von Diphenylacetylen die verschiedensten Metallcarbonyl-Verbindungen verwenden; aus Tab. 2 geht hervor, daß auch andere Acetylderivate unter diesen Bedingungen trimerisieren.

Tab. 1. Trimerisierung von Diphenylacetylen mit verschiedenen Metallcarbonyl-Verbindungen ohne Lösungsmittel

Katalysator	Reaktionstemp. °C	Ausbeute an $C_6(C_6H_5)_6^{10)}$ in % d. Th.
$Fe_3(CO)_{12}$	260–280	75
$Fe_2(CO)_9$	250	25
$Fe(CO)_5$	270	20
$Fe(CO)_4Hg$	285	50
$Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_6H_5)_2^{7)}$	270	60
$Fe_2(CO)_7(C_6H_5C_2C_6H_5)_2^{7)}$	250–270	15
$Fe_3(CO)_8(C_6H_5C_2C_6H_5)_2^{7)}$	260–280	50
(Tetracyclon) $Fe(CO)_3^{7)}$	280	1
$[C_5H_5Fe(CO)_2]_2^{8)}$	270	6
$Co_2(CO)_8$	280	60
$[Co(CO)_4]_2Hg$	270	70
$Co_2(CO)_6C_6H_5C_2C_6H_5^{9)}$	150	70
$Ni(CO)_4$	260	5
$Mn_2(CO)_{10}$	270	55
$Mo(CO)_6$	270	50
$W(CO)_6$	270	15

Tab. 2. Trimerisierung verschiedener Alkine mit Metallcarbonylen ohne Lösungsmittel

Alkin	Katalysator	Reaktionstemp. °C	Ausbeute an Trimerisat ¹⁰⁾ in % d. Th.
$ClC_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4Cl$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	270	45
$ClC_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4Cl$	$Fe_3(CO)_{12}$	320	40
$ClC_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4Cl$	$Mo(CO)_6$	270	40
$ClC_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4Cl$	$W(CO)_6$	270	25
$CH_3O_2C \cdot C \equiv C \cdot CO_2CH_3$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	200	25
$C_6H_5 \cdot C \equiv CH$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	143	8

Die Trimerisierung mit Hilfe von Metallcarbonylen ohne Lösungsmittel wird bei 150–280° ausgeführt. Die erforderliche Reaktionstemperatur hängt sowohl von der Art des Alkins als auch vom eingesetzten Katalysator ab (vgl. Tab. 1 und 2), der im allgemeinen in Mengen von 5–10 Gew.-% anwesend sein muß. Die Reaktion setzt plötzlich ein und ist in wenigen Sekunden beendet, so daß längeres Erhitzen die Ausbeute an Trimerisat nicht mehr steigert.

⁸⁾ T. S. PIPER, F. A. COTTON und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. **1**, 165 [1955].

⁹⁾ H. W. STERNBERG, H. GREENFIELD, R. A. FRIEDEL, J. WOTIZ, R. MARKBY und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1457 [1954]; H. GREENFIELD, H. W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, J. H. WOTIZ, R. MARKBY und I. WENDER, ebenda **78**, 120 [1956].

¹⁰⁾ Die Ausbeuten können sehr schwanken, da die Reaktionen in Abwesenheit eines Lösungsmittels außerordentlich rasch und unkontrollierbar ablaufen.

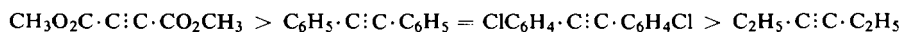
Es ist vorteilhafter, die Trimerisierung zwischen 60 und 200° in einem organischen Lösungsmittel durchzuführen. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich lediglich nach der Reaktionstemperatur und den Löslichkeitsverhältnissen des eingesetzten Alkins; wie Tab. 3 zeigt, hat das Lösungsmittel sonst keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf. Selbstverständlich sind saure oder oxydierende Solvenzien (z. B. Essigsäure oder Nitrobenzol) nicht geeignet, da sie den Katalysator zerstören.

Für die Trimerisierung mit Kobaltcarbonyl-Katalysatoren genügen Temperaturen von 65–110° (Tab. 3). Eisencarbonyle wie $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^{7)}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2^{7)}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ benötigen im allgemeinen Reaktionstemperaturen von mehr als 160°, so daß beispielsweise Mesitylen, Kollidin, Di-n-amyläther und Decalin in Frage kommen. Lösungsmittel der Pyridin-Reihe (Pyridin, Picoline und Lutidine) ermöglichen dagegen schon eine Trimerisierung unterhalb von 160°¹¹⁾.

Tab. 3. Trimerisierung von Diphenylacetylen mit Kobaltcarbonylen als Katalysatoren (3 Mol-%); Reaktionszeit 1 Stde.

Lösungsmittel	Sdp. °C	Katalysator	Ausbeute an $\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ in % d. Th
Tetrahydrofuran	65	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	55
Tetrahydropyran	70	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	50
Cyclohexen	83	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	60
Isooctan	99	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	80
Methylcyclohexan	101	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	80
Dioxan	101	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	95
Morpholin	128	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	50
Mesitylen	164	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	65
Decalin	185	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	45
Benzonitril	190	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$	80
Propylalkohol	97	$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5^{9)}$	80
Dioxan	101	$\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5^{9)}$	95
Dioxan	101	$\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5^{12)}$	85

Die Geschwindigkeit der Trimerisierung ist bei den einzelnen Alkinen verschieden. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ergibt sich für die untersuchten Acetylen-derivate folgende Reihe:

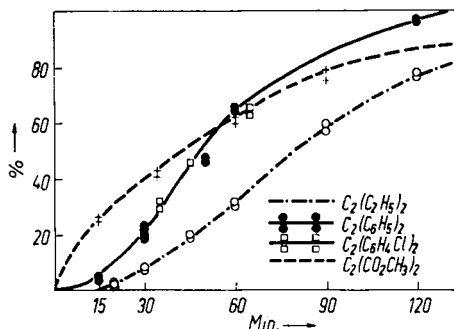


Um maximale Ausbeuten an Trimerisat zu erhalten, ist die Reaktionszeit auf die Katalysatormenge abzustimmen. Bei sehr reaktionsfähigen Alkinen, wie beispielsweise Phenylpropioisäureester oder Phenylacetylen, treten bei längerer Reaktionsdauer in steigendem Maße Nebenreaktionen (Verharzung durch Polymerisation) auf.

¹¹⁾ Es ist bekannt, daß Pyridine mit Eisencarbonylen reagieren; vgl. hierzu z. B. W. HIEBER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 286 [1957]. Der hier festzustellende Lösungsmiteleinfluß ist sicher damit in Zusammenhang zu bringen.

¹²⁾ Über neue Organo-Kobaltcarbonyle und deren Darstellung wird demnächst berichtet werden; vgl. auch W. HÜBEL, E. H. BRAYE, A. CLAUS, E. WEISS, U. KRÜERKE, D. A. BROWN, G. S. D. KING und C. HOOZAND, J. inorg. nucl. Chem. 9, 204 [1959].

Die wirksamsten Trimerisierungs-Katalysatoren sind Kobaltcarbonyl-Verbindungen wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{RC}_2\text{R}'^{(9)}$ oder $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{RC}_2\text{R}'^{(12)}$; als Lösungsmittel wird meistens Dioxan benutzt. Wie Tab. 4 zeigt, können unter diesen Bedingungen sowohl die verschiedensten mono- als auch disubstituierten Acetylenverbindungen trimerisiert werden. Es ist bemerkenswert, daß bei unsymm. substituierten Acetylenen $\text{RC}_2\text{R}'$ die Trimerisierung ausschließlich zu Benzolderivaten mit gleichen Substituenten in den Stellungen 1.2.4 bzw. 3.5.6 führt.



Trimerisation disubst. Acetylene mit 2 Mol.-% $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ in Dioxan: Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionszeit

Bei der Trimerisierung von Methylphenylacetylen mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ enthielt das Trimerisat wenig 1.3.5-Trimethyl-2.4.6-triphenyl-benzol. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß dieses durch die Zersetzung der gleichzeitig gebildeten, wenig stabilen Komplexverbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3^{(12)}$ entsteht. Auch bei der Trimerisierung von Pentin-(1) und Phenylchloracetylen wurde die Bildung geringer Mengen des symm. Benzolderivates beobachtet.

Alle Versuche zur Überführung von Propargylalkohol in Trimethylol-benzol mit Hilfe von verschiedenen Metallcarbonylen waren erfolglos, was im Hinblick auf die guten Ausbeuten bei Verwendung von Triphenylphosphin-nickelcarbonyl^{1,2)} bemerkenswert ist. Ebenso gelang es nicht, Propargylbenzoat und -acetat zu trimerisieren. Dagegen ergab Methylpropargyläther in 17-proz. Ausbeute 1.2.4-Tris-methoxymethyl-benzol. Auch Benzylacetylen ließ sich nicht trimerisieren. Dieses unterschiedliche Verhalten sehr ähnlicher Acetylen-derivate können wir nicht erklären. In anderen Fällen, z.B. bei *p,p'*-Dinitrodiphenylacetylen und Phenylpropionsäure zerstören die funktionellen Gruppen des Alkins den Katalysator, so daß eine Trimerisierung hier ebenfalls nicht möglich ist oder nur sehr geringe Ausbeuten liefert. Nach Veresterung der Carboxylgruppe verläuft die Reaktion dagegen normal (Tab. 4). tert.-Butylacetylen läßt sich wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht in das 1.2.4-Tri-tert.-butyl-benzol überführen. Dieses unbekannte Benzolderivat mit *o*-ständigen tert.-Butyl-Gruppen kann aber über einen Organo-Kobaltcarbonyl-Komplex in guter Ausbeute dargestellt werden; es schmilzt bei 49–50°¹²⁾.

Die katalytische Trimerisierung läßt sich auch auf Gemische von zwei Acetylenverbindungen übertragen, wodurch die Möglichkeiten zur präparativen Darstellung von Benzolderivaten wesentlich erweitert werden. Bei gleicher Reaktivität der Alkine, wie z.B. bei Diphenylacetylen und *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen (Abbild.), erhält man im statistischen Verhältnis 1:3:3:1 die folgenden Reaktionsprodukte: Hexaphenyl-

benzol, 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol, 1.2-Diphenyl-3.4.5.6-tetakis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol und Hexakis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol.

Tab. 4. Trimerisierung verschiedener Alkine mit Kobaltcarbonylen in Lösung

Alkin	Katalysator	Trimerisierungsprodukt	Ausb. in % d. Th.
$C_6H_5 \cdot C \equiv CH$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	1.2.4-Triphenyl-benzol	70
$BrC_6H_4 \cdot C \equiv CH$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	1.2.4-Tris-[<i>p</i> -brom-phenyl]-benzol	65
$(CH_3)_3Si \cdot C \equiv CH$	$Co_2(CO)_6(CH_3)_3SiC_2H^9)$	1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzol	55
$HOC_2H_4 \cdot C \equiv CH$	$Co_2(CO)_6HOC_2H_4C_2H^9)$	1.2.4-Trisäthylol-benzol	14
$CH_3OCH_2 \cdot C \equiv CH$	$Co_2(CO)_6CH_3OCH_2C_2H^9)$	1.2.4-Tris-methoxymethyl-benzol	17
$C_3H_7 \cdot C \equiv CH$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	1.2.4-Tri- <i>n</i> -propylbenzol	11
$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	Hexaphenyl-benzol	90
$ClC_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4Cl$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	Hexakis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-benzol	95
$CH_3O_2C \cdot C \equiv C \cdot CO_2CH_3$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	Mellithsäure-hexamethylester	80
$C_2H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_2H_5$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	Hexaäthyl-benzol	75
$H_3C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	1.2.4-Trimethyl-3.5.6-triphenyl-benzol	90
$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$	$Co_2(CO)_6C_6H_5C_2CO_2H^9)$	1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboxy-benzol	11
$C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO_2CH_3$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarbo-methoxy-benzol	55
$C_6H_5 \cdot C \equiv CCl$	$[Co(CO)_4]_2Hg$	1.2.4-Triphenyl-3.5.6-trichlor-benzol	14

Ist die Trimerisierungsgeschwindigkeit der beiden Acetylenverbindungen dagegen wesentlich verschieden, so kommt es *nicht* mehr zur Bildung des reinen Trimeren der langsamer reagierenden Komponente. So ergaben Diphenylacetylen und Diäthylacetylen neben Hexaphenyl-benzol nur 1.2-Diäthyl-3.4.5.6-tetraphenyl-benzol und wenig 1.2.3.4-Tetraäthyl-5.6-diphenyl-benzol. Entsprechend wurden mit Acetylendi-carbonsäure-dimethylester und Diphenylacetylen als Hauptprodukt Mellithsäure-hexamethylester, daneben 1.2-Diphenyl-3.4.5.6-tetracarbo-methoxy-benzol und sehr wenig 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-dicarbo-methoxy-benzol erhalten. Das Mengenverhältnis der entstehenden Co-Trimerisate läßt sich durch Änderung der Konzentrationen der beiden Alkinkomponenten beeinflussen. Das Benzolderivat, das zwei Moleküle der reaktionsträgeren Komponente enthält, bildet sich vor allem dann, wenn dieses Alkin während der Reaktion in größerem Überschuß zugegen ist.

Aus den Reaktionsprodukten der Co-Trimerisierung kann andererseits die Reaktivität der beteiligten Alkine abgeschätzt werden. So ergaben Diphenylacetylen und Phenylacetylen neben Hexaphenyl-benzol ein Gemisch von 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol und Pentaphenyl-benzol, während 1.2.4-Triphenyl-benzol nur bei einem Überschuß an Phenylacetylen entstand. Aus Phenylacetylen und Acetylen unter Druck bildeten

sich wenig *p*-Terphenyl und 1.2.4-Triphenyl-benzol; Benzol konnte nur in Spuren spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach diesen Versuchen würde die Trimerisierungsgeschwindigkeit in der Reihe $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 > C_6H_5 \cdot C \equiv CH > HC \equiv CH$ abnehmen.

Durch cyclisierende Trimerisierung von Alkinen mit Hilfe von Metallcarbonyl-Verbindungen wurden folgende neue Benzolderivate erhalten: 1.2.4-Tris-[*p*-brom-phenyl]-benzol, 1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzol, 1.2.4-Triäthylol-benzol, Hexakis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol, 1.2.4-Trimethyl-3.5.6-triphenyl-benzol, 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboxy-benzol, 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarbomethoxy-benzol, (3.4.6-Triphenyl-5-carbomethoxy-phthalsäure-anhydrid, entsteht nicht unmittelbar durch Trimerisierung!) 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-trichlor-benzol, 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol, 1.2-Diphenyl-3.4.5.6-tetrakis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol, 1.2-Diäthyl-3.4.5.6-tetraphenyl-benzol, 1.2.3.4-Tetraäthyl-5.6-diphenyl-benzol, 1.2-Diphenyl-3.4.5.6-tetracarboxy-benzol und 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol. Daneben entstanden: 1.3.5-Trimethyl-2.4.6-triphenyl-benzol und 1.3.5-Triphenyl-2.4.6-trichlor-benzol.

B. DISKUSSION DES REAKTIONSMCHANISMUS

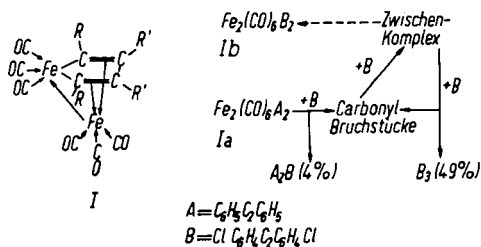
Zur Trimerisierung von Alkinen eignen sich die verschiedensten Metallcarbonyle und deren Derivate. Wir nehmen an, daß ihre gemeinsame katalytische Wirkung auf der Bildung von Metallcarbonyl-Bruchstücken beruht. Dementsprechend sind mehrkernige Carbonylverbindungen besonders wirksam, ferner auch Kobaltcarbonyl- sowie Eisencarbonylquecksilber. Arbeitet man unter Bedingungen, bei denen Metallcarbonyle stabilisiert werden, nämlich unter Kohlenoxyddruck, so bleibt in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung die Trimerisierung aus¹²⁾.

Ein Ablauf der Reaktion über polare Alkinstrukturen unter dem Einfluß von Metallcarbonyl-Bruchstücken ist unwahrscheinlich, da keine eindeutige Abhängigkeit der Trimerisierung von der Polarität des Lösungsmittels besteht (Tab. 3). Ein Radikalmechanismus scheidet ebenfalls aus, denn die Reaktion wird durch Inhibitoren¹³⁾, wie Hydrochinon oder Tri-tert.-butylphenol, nicht gehemmt. Auch die ausschließliche Bildung von unsymm. Benzolderivaten aus Acetylenen vom Typ RC_2R' , die als ersten Reaktionsschritt eine stereospezifische Verknüpfung zweier Alkine an den Kohlenstoffatomen mit *gleichen Substituenten* voraussetzt, ließe sich mit Hilfe beider Reaktionsmechanismen nur schwer erklären.

Eine solche Verknüpfung zweier Alkinmoleküle existiert aber beispielsweise in dem Komplex $Fe_2(CO)_6(RC_2R')_2$ ⁷⁾(I), der aus Eisencarbonylen und Acetylenen leicht entsteht. Durch die Reaktion dieser Komplexverbindungen mit RC_2R' kann nur ein *unsymm.* substituiertes Benzolderivat gebildet werden, während für den „Katalysator“ die Möglichkeit besteht, sich zurückzubilden. Beispielsweise wäre bei der Umsetzung von $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$ mit $ClC_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4Cl$ (Mol.-Verh. 1:3) unter den Bedingungen der Trimerisierung als Hauptprodukt ein Co-Trimerisat aus zwei Molekülen Diphenylacetylen und einem Molekül *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen (1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol) und nur wenig Hexakis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol zu erwarten. Ein entsprechend durchgeführter Versuch ergab jedoch

¹³⁾ Nitroverbindungen als Inhibitoren sind zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus nicht geeignet, da sie Metallcarbonyle bzw. die aktiven Metallcarbonyl-Bruchstücke durch Oxydation zerstören.

ein umgekehrtes Ausbeuteverhältnis der beiden Benzolderivate: 49% des eingesetzten *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen als $C_6(C_6H_4Cl)_6$ und nur 4% als Co-Trimerisat. Außerdem waren nach der Reaktion noch die beiden Komplexverbindungen $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$ und $Fe_2(CO)_6(ClC_6H_4C_2C_6H_4Cl)_2$ im Mol.-Verh. 2:1 vorhanden. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß die stabilen Organo-Eisencarbonyle vom Typ $Fe_2(CO)_6(RC_2R')_2$ ⁷⁾ keine Zwischenstufe der Trimerisierung sind.



Der Modellversuch legt vielmehr folgendes Reaktionschema nahe: Der eingesetzte Komplex $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$ (Ia) reagiert nur zu einem geringen Teil direkt mit $ClC_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4Cl$, wobei neben 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-[*p*-chlorphenyl]-benzol (4%) zwangsläufig Metallcarbonyl-Bruchstücke entstehen. Diese setzen sich mit weiterem *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen um, wobei ein Zwischenkomplex als aktive Vorstufe der Komplexverbindung $Fe_2(CO)_6(ClC_6H_4C_2C_6H_4Cl)_2$ (Ib) erreicht wird, die mit weiterem $ClC_6H_4 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_4Cl$ unter Rückbildung der Carbonylbruchstücke zu $C_6(C_6H_4Cl)_6$ (49%) führt und nur in einer Nebenreaktion den stabilen Komplex $Fe_2(CO)_6(ClC_6H_4C_2C_6H_4Cl)_2$ (Ib) bildet.

Es wird angenommen, daß aus den als Katalysatoren verwendeten Kobaltcarbonylen ein reaktionsfähiger Zwischenkomplex entsteht, in dem zwei Acetylenmoleküle stereospezifisch verbunden sind. Auf Grund der Elektronenzahl des Kobalts sollten solche Komplexverbindungen wenig stabil sein; alle Versuche zu ihrer Darstellung hatten dementsprechend keinen Erfolg¹⁴⁾. Verglichen mit Organo-Eisencarbonylen sind die Kobaltverbindungen im allgemeinen reaktionsfähiger und damit schon bei tieferen Temperaturen sehr wirksame Katalysatoren. Auch bei der Trimerisierung mit Kobaltcarbonylquecksilber entsteht primär der Komplex $Co_2(CO)_6RC_2R'$ ¹⁵⁾, der in den meisten Fällen nach der Umsetzung im Reaktionsgemisch nachzuweisen ist.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprogramms ausgeführt, das durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren der EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Brüssel, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeit.

¹⁴⁾ Vgl. hierzu auch H. W. STERNBERG, J. G. SHUKYS, C. D. DONNE, R. MARKBY, R. A. FRIEDEL und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2339 [1959].

¹⁵⁾ $Co_2(CO)_6RC_2R'$ bildet sich aus $Co_2(CO)_8$ und Alkin schon bei Raumtemperatur⁹⁾; aus $[Co(CO)_4]_2Hg$ mit Alkin entsteht es erst beim Erhitzen¹²⁾; vgl. hierzu W. HIEBER und R. BREU, Chem. Ber. **90**, 1259 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

(Mitbearbeitet von JACQUES SENDERS und JAN NIELSEN)

Trimerisierung ohne Lösungsmittel

Diphenylacetylen (0.25 – 1 g) wurde mit 5–10 Gew.-% des angegebenen Katalysators (Tab. 1) vermengt und in einem Metallbad 5 – 10 Min. auf 260 – 280° erhitzt. Nach Beendigung der stürmisch verlaufenden Reaktion wurden nichtumgesetztes $C_{14}H_{10}$ mit Methanol und die Reste des Katalysators mit Aceton-HCl entfernt. Der Rückstand bestand aus reinem *Hexaphenyl-benzol*¹⁶⁾ vom Schmp. 425 – 430° (nicht kor.); es konnte aus 1-Methyl-naphthalin, Mesitylen oder Dioxan umkristallisiert werden. – Größere Ansätze wurden in N_2 -Atmosphäre ausgeführt, bei flüchtigen Metallcarbonyl-Katalysatoren wurde eine Parr-Bombe verwendet.

Die Versuche mit *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen wurden entsprechend durchgeführt; nichtumgesetztes $C_{14}H_8Cl_2$ ließ sich durch Sublimation i. Vak. abtrennen. Bei *Acetylendicarbon-säure-dimethylester* und *Phenylacetylen* setzte die heftige Reaktion schon nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß ein; in beiden Fällen entstanden neben dem Trimerisat hauptsächlich dunkelgefärbte Harze, aus denen das Benzolderivat durch Umkristallisieren isoliert wurde.

Trimerisierung in Lösung

1.2.4-Triphenyl-benzol: Eine Lösung von 9.3 g *Phenylacetylen* und 1.5 g $[Co(CO)_4]_2Hg$ wurde in 50 ccm Dioxan 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, vom ausgeschiedenen Hg abfiltriert und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Es hinterblieben 6.6 g (71 %) Rückstand vom Schmp. 116 – 118°, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther (50 – 60°) *1.2.4-Triphenyl-benzol*²⁾ vom Schmp. 120 – 121°¹⁷⁾ ergab. UV-Spektrum in n-Hexan: $\lambda_{max} = 248 m\mu$, $\epsilon = 33000$, Schulter bei 274 $m\mu$.

1.2.4-Tris-[p-brom-phenyl]-benzol: Die Darstellung erfolgte, wie bei *Phenylacetylen* beschrieben. Aus 10 g *p-Bromphenylacetylen* mit 1 g $[Co(CO)_4]_2Hg$ entstanden nach 1 1/2 stdg. Reaktionszeit 6.6 g Rohprodukt (Schmp. 155 – 157°). Aus Benzol/Petroläther wurden farblose Nadeln von *1.2.4-Tris-[p-brom-phenyl]-benzol*¹⁸⁾ vom Schmp. 161 – 162.5° erhalten. Ausb. 65 % d. Th. Die Substanz hatte zwischen 100 und 140° einen Umwandlungspunkt.

$C_{24}H_{15}Br_3$ (543.1) Ber. C 53.08 H 2.78 Br 44.16

Gef. C 53.28 H 3.08 Br 43.96 Mol.-Gew. 580 (ebullioskop. in C_6H_6)

1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzol: Ein Gemisch von 3.9 g *Trimethylsilylacetylen*¹⁹⁾ und 0.77 g $Co_2(CO)_8(CH_3)_3SiC_2H$ wurde in 40 ccm Petroläther (90 – 100°) 1 1/4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die Reaktionslösung i. Vak. eingedampft. Es hinterblieb ein dunkler, öliges Rückstand, der in Petrolätherlösung an Al_2O_3 chromatographiert wurde. Petroläther eluierte *1.2.4-Tris-trimethylsilyl-benzol*, das aus Methanol bei – 20 bis – 30° auskristallisierte.

*) Die Analysen wurden von H. GEYER †, D. GRAF, F. GOES und R. HOUQUET in unserem Laboratorium ausgeführt.

¹⁶⁾ W. DILTHEY und G. HURTIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 495 [1934].

¹⁷⁾ J. D. ROSE und F. S. STATHAM²⁾ geben als Schmp. 109° an. Eine von J. M. WHELAN erhaltene Substanzprobe schmolz bei 100°, war aber nach dem IR-Spektrum in Cyclohexan mit unserem Produkt identisch. Der Unterschied in den Schmp. wird auf verschiedene Kristallformen zurückgeführt. Vgl. auch C. G. OVERBERGER und J. M. WHELAN, J. org. Chemistry 24, 1155 [1959].

¹⁸⁾ *Symm. Tris-[p-brom-phenyl]-benzol* schmilzt bei 262°, vgl. R. E. LYLE, E. J. DE WITT, N. M. NICHOLS und W. CLELAND, J. Amer. chem. Soc. 75, 5959 [1953].

¹⁹⁾ Über die Darstellung von $(CH_3)_3SiC_2H$ aus NaC_2H und $(CH_3)_3SiCl$ wird demnächst berichtet¹²⁾ werden.

Die Sublimation i. Vak. ergab farblose Blättchen vom Schmp. 45°. Ausb. 2.15 g, entspr. 55 % d. Th.

$C_{15}H_{30}Si_3$ (254.6) Ber. Si 28.58 Gef. Si 28.21

Der Abbau mit Jod in absol. Xylol (90°) in Gegenwart von AlI_3 und Al ergab 1.2.4-Trijodbenzol vom Schmp. 92°.

1.2.4-Triäthylol-benzol: Ein Gemisch von 6.8 g $Co_2(CO)_8$ und 1.4 g *Butin-(3)-ol-(1)* in 60 ccm Dioxan ergab nach 2stdg. Reaktion bei Raumtemperatur die Komplexverbindung $Co_2(CO)_6HC_2CH_2CH_2OH$ ⁹⁾. Diese Lösung wurde mit weiteren 14 g *Butinol* 1 Sde. im Sieden gehalten, dann auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der ölige Rückstand i. Vak. destilliert. Bei 210–220°/2 Torr erhielt man 5 g einer hellgelben Fraktion, die nach längerem Stehenlassen und Abpressen auf Ton 2 g (14 %) **1.2.4-Triäthylol-benzol** ergab. Farblose Nadeln (aus $CHCl_3$) vom Schmp. 94–95°.

$C_{12}H_{18}O_3$ (210.5) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.37 H 8.52

Mol.-Gew. 195 (HILL-BALDES in C_5H_5N)

Die Oxydation durch Erhitzen mit wäbr. Permanganatlösung ergab 1.2.4-Tricarboxybenzol.

1.2.4-Tris-methoxymethyl-benzol: Analog der Darstellung von 1.2.4-Triäthylol-benzol ergaben 3.5 g $Co_2(CO)_8$ und 0.7 g *1-Methoxy-propin-(2)* in 50 ccm Dioxan die Komplexverbindung $Co_2(CO)_6HC_2CH_2OCH_3$. Nach erneuter Zugabe von 7 g *Methylpropargyläther* wurde 1 Sde. unter Rückfluß erhitzt, eingedampft und in Benzol zur Vorreinigung an Al_2O_3 chromatographiert. Durch Destillation der Benzolfraction bei 140°/0.15 Torr erhielten wir etwa 1.3 g (17 %) schwach gelbes **1.2.4-Tris-methoxymethyl-benzol**²⁰⁾ (n_D^{20} 1.52).

Mol.-Gew. Ber. 210.3 Gef. 212 (HILL-BALDES in C_5H_5N)

Die Oxydation von 1.2.4-Tris-methoxymethyl-benzol mit Permanganatlösung führte zu 1.2.4-Tricarboxybenzol.

1.2.4-Tri-n-propyl-benzol: Entsprechend der Trimerisierung von Phenylacetylen ergaben 17 g *Pentin-(1)* mit 2.7 g $[Co(CO)_4]_2Hg$ in 80 ccm Dioxan nach 2 Stdn. neben 7 g nicht umgesetztem Propylacetylen 7.3 g eines öligen Rückstandes, der chromatographisch aufgearbeitet wurde. Die Benzol/Petroläther-Fraktion lieferte 3.5 g eines Rohproduktes von **1.2.4-Tri-n-propyl-benzol**, verunreinigt mit geringen Mengen der Organo-Kobaltcarbonyle $Co_2(CO)_6HC_2C_3H_7$ ⁹⁾ und $Co_2(CO)_4(HC_2C_3H_7)_3$ ¹²⁾. Durch Behandlung mit Eisessig konnten die Komplexverbindungen zerstört werden; die anschließende Destillation bei 60°/0.5 Torr ergab 1.9 g (11 %) **1.2.4-Tri-n-propyl-benzol** (n_D^{25} 1.4920)²¹⁾; nach dem IR-Spektrum enthielt es wenig *symm.* Tri-n-propyl-benzol, das wahrscheinlich durch Zersetzung von $Co_2(CO)_4(HC_2C_3H_7)_3$ ¹²⁾ entstanden war.

Hexakis-[p-chlor-phenyl]-benzol: 3 g *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen und 0.3 g $[Co(CO)_4]_2Hg$ wurden in 50 ccm Dioxan 1 Sde. unter Rückfluß erhitzt. Bereits während der Reaktion begann $C_6(C_6H_4Cl)_6$ auszufallen. Von der kalten Reaktionslösung wurden 2.9 g Rohprodukt abfiltriert. Aus Tetrahydrofuran erhielt man **Hexakis-[p-chlor-phenyl]-benzol** in farblosen, durchsichtigen Kristallen vom Schmp. 404–405° (nicht korr.), die bei 300°/10–15 Torr sublimierten. Ausb. 95 % d. Th.

$C_{42}H_{24}Cl_6$ (741.4) Ber. C 68.04 H 3.26 Cl 28.70 Gef. C 68.02 H 3.29 Cl 28.64

Hexakis-[p-chlor-phenyl]-benzol konnte auch durch Erhitzen von Tetrakis-[p-chlor-phenyl]-cyclopentadienon²²⁾ mit *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen auf 240–300° nach der Methode von DILTHEY¹⁶⁾ dargestellt werden.

²⁰⁾ C. A. 50 P 7129h [1956].

²¹⁾ J. P. WIBAUT und B. PAULIS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 77, 769 [1958]; n_D^{25} 1.4914.

²²⁾ Die Darstellung erfolgte durch thermische Zersetzung der Komplexverbindung $Fe_2(CO)_6(ClC_6H_4C_2C_6H_4Cl)_2$ ⁷⁾.

Analog, wie bei Hexakis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol beschrieben, entstanden aus 5 g *Diphenylacetylen* mit 0.6 g Kobaltcarbonylquecksilber in 25 ccm Dioxan nach 2stdg. Sieden 4.5 g *Hexaphenyl-benzol*¹⁶⁾ (90% d. Th.).

Mellithsäure-hexamethylester: 10 ccm (11.3 g) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* wurden in 60 ccm Dioxan zum Sieden erhitzt und während 1 Stde. eine Lösung von 1 g $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ in 10 ccm Dioxan tropfenweise zugegeben, anschließend 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und dann auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der Rückstand ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol *Mellithsäure-hexamethylester*²³⁾ vom Schmp. 187–188°. Ausb. 9 g (80% d. Th.). Ein entsprechender Versuch mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ als Katalysator ergab ca. 70% Ausb.

Hexaäthyl-benzol: 1 g *Hexin*-(3) wurde mit 0.15 g Kobaltcarbonylquecksilber in 5 ccm Dioxan 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft. Aus dem Rückstand erhielten wir 0.75 g (75%) *Hexaäthyl-benzol*²⁴⁾ vom Schmp. 129–130°.

1.2.4-Trimethyl-3.5.6-triphenyl-benzol: Analog der Darstellung von Hexaäthyl-benzol ergaben 10 ccm (9.3 g) *Methylphenylacetylen* mit 1.2 g $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ in 50 ccm Dioxan nach 1stdg. Reaktionsdauer ein ziemlich reines Rohprodukt vom Schmp. 223° in etwa 90% Ausbeute. Es bestand aus derben Kristallen von *1.2.4-Trimethyl-3.5.6-triphenyl-benzol* und ca. 3% dünnen Nadeln von *1.3.5-Trimethyl-2.4.6-triphenyl-benzol*. Die Trennung der beiden Isomeren ist schwierig. Bei der Kristallisation aus Dioxan/ H_2O (5%) bestand die erste Fraktion aus reinem *1.2.4-Derivat* vom Schmp. 225–227°; es konnte auch durch Erhitzen von *2.5-Dimethyl-3.4-diphenyl-cyclopentadienon* mit *Methylphenylacetylen* auf 220° dargestellt werden.

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}$ (348.5) Ber. C 93.05 H 6.94 Gef. C 93.30 H 6.85 Mol.-Gew. 346 (Campher)

Die Isolierung des reinen *1.3.5-Isomeren* gelang nur mechanisch durch Aufschlänmen des Gemisches in Petroläther und Dekantieren des leichteren *1.3.5-Trimethyl-2.4.6-triphenyl-benzols*. Schmp. 320°, unkor. (aus CHCl_3 oder Benzol/Äthanol).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}$ (348.5) Ber. C 93.05 H 6.94 Gef. C 93.06 H 6.88

1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboxy-benzol: Wie bei *1.2.4-Triäthylol-benzol* beschrieben, wurden 3.5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 1.5 g *Phenylpropionsäure* in 70 ccm Dioxan in den Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{CO}_2\text{H}$ übergeführt, zum Sieden erhitzt, während 10 Min. eine Lösung von 1.5 g *Phenylpropionsäure* in 20 ccm Dioxan langsam zugegeben und dann 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das warme Reaktionsgemisch wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und filtriert. Beim Abkühlen schieden sich 0.32 g (11%) *1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboxy-benzol* vom Schmp. 255–256°²⁵⁾ ab. Zur Charakterisierung des erhaltenen Trimerisats wurde es mit Diazomethan in Äther zu *1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarbomethoxy-benzol* verestert.

1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarbomethoxy-benzol: Eine Lösung von 10 ccm (10.6 g) *Phenylpropionsäure-methylester* und 1.5 g Kobaltcarbonylquecksilber in 50 ccm Dioxan wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, filtriert und auf dem Wasserbad weitgehend eingedampft. Nach Zugabe von Methanol fiel das Trimerisierungsprodukt aus. Aus Aceton oder Benzol/Äther erhielt man *1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarbomethoxy-benzol* vom Schmp. 204–206°. Ausb. 5.5 g (55% d. Th.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (480.5) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.01 H 4.90 Mol.-Gew. 464 (Campher)

²³⁾ O. DIELS, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1452 [1942].

²⁴⁾ O. JACOBSON, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2817 [1888].

²⁵⁾ Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt *1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarboxy-benzol* zunächst bei 180°, wird dann unter Änderung der Kristallform wieder fest, um bei 255–256° erneut zu schmelzen.

Zum Strukturnachweis wurde 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-tricarbomethoxy-benzol alkalisch weitgehend verseift. Das Gemisch der freien Säuren wurde 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Äther konnte 3.4.6-Triphenyl-5-carbomethoxy-phthalsäure-anhydrid vom Schmp. 173.5–175.5° isoliert werden.

$C_{28}H_{18}O_5$ (434.4) Ber. C 77.42 H 4.15 Gef. C 77.26 H 4.27 Mol.-Gew. 460 (Campher)

1.2.4-Triphenyl-3.5.6-trichlor-benzol: 2.3 g Phenylchloracetylen und 0.46 g $[Co(CO)_4]_2Hg$ wurden in 15 ccm Dioxan 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, zur Trockne gebracht und in Benzol an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Petroläther/Benzol konnte eine schwachgelbe Fraktion eluiert werden, die 0.37 g (16%) Rohtrimerisat ergab. Es bestand hauptsächlich (14%) aus 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-trichlor-benzol und ca. 2% symm. Benzolderivat. Die Trennung erfolgte durch fraktionierte Kristallisation.

Aus Benzol/Petroläther erhielt man zunächst 1.3.5-Triphenyl-2.4.6-trichlor-benzol vom Schmp. 320° (nicht kor.).

$C_{24}H_{15}Cl_3$ (409.8) Ber. C 70.35 H 3.69 Gef. C 70.81 H 3.91

Mol.-Gew. 380 (HILL-BALDES in C_5H_5N)

In den letzten Fraktionen fiel reines 1.2.4-Triphenyl-3.5.6-trichlor-benzol vom Schmp. 228–230° an.

$C_{24}H_{15}Cl_3$ (409.8) Ber. C 70.35 H 3.69 Gef. C 70.33 H 3.55

Die Zuordnung der Isomeren erfolgte auf Grund des Schmp. in Analogie zu den beiden Trimethyl-triphenyl-benzolen.

Trimerisierung von Gemischen

Diphenylacetylen und *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen: 0.9 g (5 m Mol) $C_{14}H_{10}$, 1.25 g (5 m Mol) $C_{14}H_8Cl_2$ und 0.215 g (0.4 m Mol) $[Co(CO)_4]_2Hg$ wurden in 15 ccm Dioxan 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten wurde das Gemisch der ausgeschiedenen Trimerisierungsprodukte abfiltriert. Die Rückstände des Katalysators konnten durch Waschen mit HCl/Aceton, Spuren von $C_{14}H_{10}$ mit Äthanol entfernt werden. Nicht umgesetztes $C_{14}H_8Cl_2$ mußte durch Sublimation abgetrennt werden. Das Gemisch der vier möglichen Benzolderivate wurde in Tetrahydrofuran mit Tierkohle behandelt, eingedampft und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.1 g, entspr. 98% d. Th. (Schmp. 320–335°). Das IR-Spektrum (KBr) entsprach dem eines Gemisches von $C_{42}H_{30}$, $C_{42}H_{28}Cl_2$, $C_{42}H_{26}Cl_4$ und $C_{42}H_{24}Cl_6$ im Mol.-Verh. 1:3:3:1. Die beiden unbekannten Benzolderivate $C_{42}H_{28}Cl_2$ und $C_{42}H_{26}Cl_4$ ließen sich wie folgt darstellen:

1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol durch Erhitzen von Tetraphenyl-cyclopentadienon und *p,p'*-Dichlordiphenylacetylen auf 220° nach der Methode von DILTHEY¹⁶⁾; farblose Blättchen aus Tetrahydrofuran, Schmp. 327–328° (nicht kor.).

$C_{42}H_{28}Cl_2$ (603.6) Ber. C 83.57 H 4.67 Gef. C 83.76 H 4.69

Entsprechend wurde 1.2-Diphenyl-3.4.5.6-tetrakis-[*p*-chlor-phenyl]-benzol aus Tetrakis-[*p*-chlor-phenyl]-cyclopentadienon²²⁾ und Diphenylacetylen synthetisiert. Schmp. 342–344° (nicht kor.).

$C_{42}H_{26}Cl_4$ (672.5) Ber. C 75.01 H 3.89 Gef. C 75.13 H 3.81

Diphenylacetylen und Hexin-(3): Die Umsetzungen wurden jeweils mit 10 g (56 m Mol) $C_{14}H_{10}$, 5 g (61 m Mol) C_6H_{10} und 2.25 g (4.2 m Mol) Kobaltcarbonylquecksilber in insgesamt 75 ccm Dioxan ausgeführt.

Bei der Reaktion A ließen wir der siedenden Lösung von $C_{14}H_{10}$ (50 ccm) während 30 Min. eine Lösung von C_6H_{10} mit dem Katalysator (25 ccm) zutropfen und erhitzen dann das

Reaktionsgemisch noch 1 Stde. unter Rückfluß. Bei der Reaktion B wurde umgekehrt verfahren, also Diphenylacetylen mit Katalysator zu Hexin-(3) zugegeben.

Nach beendeter Reaktion wurden stets 75 ccm heißes Dioxan hinzugefügt und *Hexaphenylbenzol* ($C_{42}H_{30}$) sowie ausgeschiedenes Hg abfiltriert. Beim Abkühlen kristallisierte dann die Hauptmenge *1.2-Diäthyl-3.4.5.6-tetraphenylbenzol* ($C_{34}H_{30}$) aus und konnte durch Sublimation i. Vak. bei 220° von wenig $C_{42}H_{30}$ getrennt werden. *1.2.3.4-Tetraäthyl-5.6-diphenylbenzol* ($C_{26}H_{30}$) wurde aus dem Filtrat von $C_{34}H_{30}$ durch Chromatographie der Benzollösung und fraktionierte Kristallisation in Dioxan/Äthanol isoliert.

Ausbeuten ²⁶⁾ an	$C_{42}H_{30}$	$C_{34}H_{30}$	$C_{26}H_{30}$	$C_{18}H_{30}$
Reaktion A	1.5 g (15%)	7.1 g (57%)	1.3 g (7%)	0
Reaktion B	1.3 g (13%)	6.8 g (55%)	3.9 g (20%)	0

1.2-Diäthyl-3.4.5.6-tetraphenylbenzol: Dünne Blättchen (aus Dioxan/Äthanol) vom Schmp. $249 - 250^\circ$. Die noch nicht beschriebene Verbindung konnte auch durch Erhitzen von Tetraphenyl-cyclopentadienon mit Diäthylacetylen in Benzol auf 220° dargestellt werden.

$C_{34}H_{30}$ (438.6) Ber. C 93.10 H 6.90 Gef. C 93.25 H 6.89

1.2.3.4-Tetraäthyl-5.6-diphenylbenzol: Kubische Kristalle (aus Dioxan/Äthanol) vom Schmp. $130 - 131^\circ$.

$C_{26}H_{30}$ (342.5) Ber. C 91.16 H 8.83 Gef. C 91.29 H 8.62

Diphenylacetylen und Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 5 g (28 mMol) $C_{14}H_{10}$, 5 g (35 mMol) $C_6H_6O_4$ und 1.5 g (2.8 mMol) $[Co(CO)_4]_2Hg$ wurden in insgesamt 50 ccm Dioxan unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt.

Reaktion A: 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Reaktion B: Zugabe der Lösung von $C_{14}H_{10}$ mit Katalysator (25 ccm) während 1 Stde. in die siedende Lösung des Esters (25 ccm) und weiteres 1stdg. Erhitzen. Reaktion C: Umgekehrt B, also Zugabe von Ester und Katalysator zur Lösung von $C_{14}H_{10}$. Bei einer Reaktion D wurden 26.7 g (150 mMol) $C_{14}H_{10}$ in 125 ccm Dioxan erhitzt und im Laufe 1 Stde. eine Lösung von 2.12 g (15 mMol) $C_6H_6O_4$ mit 0.3 g (0.55 mMol) $[Co(CO)_4]_2Hg$ in 10 ccm Dioxan hinzugefügt; anschließend wurde noch eine weitere Stde. unter Rückfluß gekocht.

Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbad jeweils zur Trockne gebracht, mit Benzol erschöpfend extrahiert und die Lösung an Al_2O_3 chromatographiert. Mit Benzol ließ sich zunächst nicht umgesetztes $C_{14}H_{10}$, dann *1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-dicarbomethoxybenzol*²⁷⁾ eluieren, mit Benzol/Äther *1.2-Diphenyl-3.4.5.6-tetracarbomethoxybenzol* und mit Äther sowie Methanol der *Hexamethylester der Mellihsäure*. Bei der Reaktion D wurde der Überschuß an $C_{14}H_{10}$ durch Umkristallisation aus Äthanol und Sublimation vor der Chromatographie abgetrennt.

Ausbeuten ²⁸⁾ an	$C_{18}H_{18}O_{12}$	$C_{26}H_{22}O_8$	$C_{34}H_{26}O_4$	$C_{42}H_{30}$
Reaktion A	0.8 g (16%)	0.85 g (10%)	0.07 g (0.1%)	0
Reaktion B	3.2 g (64%)	0.25 g (3%)	0	0
Reaktion C	0.25 g (5%)	1.12 g (13%)	0	0
Reaktion D	0.28 g (13%)	0.16 g (5%)	0.3 g (4%)	0

²⁶⁾ Die %-Angaben beziehen sich auf Diphenylacetylen.

²⁷⁾ W. DILTHEY, I. THEWALT und O. TRÖSKEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1959 [1934].

²⁸⁾ Die %-Angaben beziehen sich auf $C_6H_6O_4$.

1.2-Diphenyl-3.4.5.6-tetracarbomethoxy-benzol: Schmp. 222 – 223° (aus Benzol/Äthanol).

$C_{26}H_{22}O_8$ (462.4) Ber. C 67.53 H 4.79 Gef. C 67.70 H 4.96

Diphenylacetylen und Phenylacetylen: Die Co-Trimerisierung wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt:

Reaktion A: Eine Lösung von 8.9 g (50 mMol) $C_{14}H_{10}$ mit 11 ccm (100 mMol) C_8H_6 und 5.42 g (10 mMol) $[Co(CO)_4]_2Hg$ in 60 ccm Dioxan wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Reaktion B ließen wir der siedenden Lösung von 11 ccm (100 mMol) C_8H_6 in 40 ccm Dioxan während 1 Stde. 1.78 g (10 mMol) $C_{14}H_{10}$ und 1.2 g (2.2 mMol) Kobaltcarbonylquecksilber, gelöst in 20 ccm Dioxan, zutropfen; anschließend wurde noch 1 Stde. gekocht.

Die Reaktionslösungen wurden auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und in Benzol gelöst, wobei $C_{42}H_{30}$, Hg und ein unlösliches braunes Pulver zurückblieben. Nach chromatographischer Reinigung der Benzollösung konnte nach Zugabe von Petroläther *1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol*, *Pentaphenyl-benzol* und gegebenenfalls *1.2.4-Triphenyl-benzol* durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden.

Ausbeuten ²⁶⁾ an	$C_{42}H_{30}$	$C_{36}H_{26}$	$C_{30}H_{22}$	$C_{24}H_{18}$
Reaktion A	3.1 g (34 %)	0.1 g (1 %)	2.3 g (12 %)	0
Reaktion B	0.11 g (6 %)	Spuren	0.3 g (7 %)	5.0 g

1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol ergab aus Benzol/Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 224 – 225°, die zwischen 190 und 220° einen Umwandlungspunkt zeigten. Es war identisch mit einem auf anderem Wege¹²⁾ dargestellten *1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol*.

$C_{30}H_{22}$ (382.5) Ber. C 94.20 H 5.80 Gef. C 94.24 H 5.78 Mol.-Gew. 391 (Campher)

Phenylacetylen und Acetylen: In einem 0.5-l-Rührautoklaven wurden 14 g (135 mMol) *Phenylacetylen* und 3.25 g (6 mMol) $[Co(CO)_4]_2Hg$ in 100 ccm Dioxan gelöst, 10 at C_2H_2 sowie 20 at N_2 aufgepreßt und 3 Stdn. bei 100° gerührt.

Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde mit heißem Benzol extrahiert und diese Lösung chromatographiert. Die Benzolfraction enthielt ein Gemisch von 0.67 g *p-Terphenyl*²⁹⁾ (3.2%, bezogen auf C_8H_6) und 1.05 g *1.2.4-Triphenyl-benzol* (3.4%), das durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Petroläther getrennt werden konnte. — Das abdestillierte Dioxan enthielt nach dem UV-Spektrum weniger als 0.1 % Benzol.

Modellversuch: 0.64 g (1 mMol) $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$ ⁷⁾ und 0.74 g (3 mMol) *p,p'-Dichlordiphenylacetylen* wurden in 10 ccm *Mesitylen* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, mit 20 ccm Petroläther versetzt und die nach längerem Aufbewahren ausgeschiedenen organischen Verbindungen abfiltriert. Das darin enthaltene nicht umgesetzte $C_{14}H_8Cl_2$ konnte durch Sublimation i. Vak. abgetrennt werden (0.23 g, entspr. 31%). Der Rückstand bestand aus einem Gemisch von 0.07 g (4%, bezogen auf $C_{14}H_8Cl_2$) *1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-bis-[p-chlor-phenyl]-benzol* und 0.34 g (49%) *Hexakis-[p-chlor-phenyl]-benzol*, wie durch einen Vergleich des IR-Spektrums mit dem eines bekannten Gemisches ermittelt wurde. Bei der Chromatographie der *Mesitylen*/Petroläther-Lösung an Al_2O_3 eluierte Benzol ca. 0.31 g der beiden Komplexverbindungen $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_6H_5)_2$ und $Fe_2(CO)_6(ClC_6H_4C_2C_6H_4Cl)_2$; nach dem IR-Spektrum lagen sie im Mol.-Verh. 2:1 vor.

²⁹⁾ F. R. BASFORD, J. chem. Soc. [London] 1936, 1594.