

$\delta = 27.8$ (d, PPh₃(Pt), $^2J(P,P) = 9$, $^1J(Pt,P) = 3482$ Hz), 35.8 (d, PPh₃(Pt), $^2J(P,P) = 232$, $^1J(Pt,P) = 3209$ Hz), 181.9 (dd, μ -PPh₂, $^2J(P,P_{trans}) = 232$, $^2J(P,P_{cis}) = 9$, $^1J(Pt,P) = 2636$ Hz).

2b wurde ausgehend von **1b** [5] analog zu **2a** hergestellt. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 27.5$ (d, PPh₃(Pt), $^2J(P,P) = 12$, $^1J(Pt,P) = 3469$ Hz), 36.2 (d, PPh₃(Pt), $^2J(P,P) = 228$, $^1J(Pt,P) = 3239$ Hz), 183.7 (dd, μ -PPh₂, $^2J(P,P_{trans}) = 228$, $^2J(P,P_{cis}) = 12$, $^1J(Pt,P) = 2643$ Hz).

3b wurde durch Einleiten von CO in eine Lösung von **2b** (0.945 g, 1 mmol) in 30 mL CH₂Cl₂ bei 25 °C hergestellt. Die Reaktion war quantitativ (ca. 10 min, CO-Banden). Die Lösung wurde auf ca. 6 mL eingeeignet; langsame Zugabe von 20 mL Hexan lieferte festes, gelbes **3b**. IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2055 m, 1974 m, 1910 sh, 1902 vs (v(CO)); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 26.9$ (d, PPh₃(Pt), $^2J(P,P) = 16$, $^1J(Pt,P) = 3436$ Hz), 163.6 (d, μ -PPh₂, $^2J(P,P) = 16$, $^1J(Pt,P) = 2589$ Hz).

4a: In eine Lösung von 0.583 g **2a** (0.5 mmol) in 15 mL CH₂Cl₂ wurde bei 25 °C CO eingeleitet. Nach Beendigung der Umlagerung (ca. 1 h, IR-spektroskopische Verfolgung des Verschwindens der von **3a** stammenden CO-Banden) wurde die gelbbraune Lösung auf ca. 5 mL eingeeignet; langsame Zugabe von 20 mL Hexan lieferte 0.429 g (92%) festes, gelbes **4a**. IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2040 vs, 1975 m, 1949 s, 1927 s (v(CO)); 1H -NMR (200 MHz, C₆D₆, 303 K): $\delta = 3.12$ (s, 9 H, OCH₃), 7.06–8.12 (m, 25 H, C₆H₅); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 36.0$ (d, PPh₃(Pt), $^2J(P,P) = 308$, $^1J(Pt,P) = 3027$ Hz), 116.9 (d, μ -PPh₂, $^2J(P,P) = 308$, $^1J(Pt,P) = 2152$ Hz).

4b: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2034 vs, 1972 s, 1945 s, 1920 s (v(CO)); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 31.4$ (d, PPh₃(Pt), $^2J(P,P) = 315$, $^1J(Pt,P) = 3168$ Hz), 118.5 (d, μ -PPh₂, $^2J(P,P) = 315$, $^1J(Pt,P) = 2324$ Hz).

5: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2180 s (v(CN)), 1969 s, 1900 vs, br. (v(CO)); 1H -NMR (CDCl₃, 303 K): $\delta = 1.26$ (s, 9 H, tBu), 3.72 (s, 9 H, OCH₃), 7.07–7.35 (m, 25 H, C₆H₅); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta = 27.4$ (d, PPh₃(Pt), $^2J(P,P) = 7$, $^1J(Pt,P) = 3618$ Hz), 153.0 (d, μ -PPh₂, $^2J(P,P) = 7$, $^1J(Pt,P) = 2709$ Hz).

6: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1964 s, 1892 vs, br. (v(CO)); 1H -NMR (CDCl₃, 303 K): $\delta = 3.53$ (s, 9 H, OCH₃), 4.76 (t, 2 H, CH₂, $^2J(P,H) = 9.5$, $^3J(P,H) = 40.4$ Hz), 7.24–7.83 (m, 30 H, C₆H₅).

Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen.

Eingegangen am 29. Mai 1992 [Z 5380]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 135745-82-3; **1b**, 142600-77-9; **2a**, 142799-15-3; **2b**, 142799-14-2; **3a**, 144436-13-5; **3b**, 144436-14-6; **4a**, 144436-15-7; **4b**, 144436-16-8; **5**, 144436-17-9; **6**, 144436-18-0; [Pt(H₂C=CH₂)(PPh₃)₂], 12120-15-9; Fe, 7439-89-6; Pt, 7440-06-4.

- [1] a) J. F. Harrod, A. J. Chalk in *Organic Synthesis Via Metal Carbonyls* (Hrsg.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, 1977, S. 673; b) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407; c) I. Ojima in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989, Kap. 25, S. 1479; d) E. Colomer, R. J. P. Corriu, *Top. Curr. Chem.* **1981**, *96*, 79; e) K. M. Mackay, B. K. Nicholson in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, Kap. 43; f) B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, *25*, 1; g) U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 215; h) T. D. Tilley, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 37; i) M. J. Hostettler, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8621; j) T. Takahashi, M. Hasegawa, N. Suzuki, M. Saburi, C. J. Rousset, P. E. Fanwick, E. Negishi, *ibid.* **1991**, *113*, 8564; k) Y. Ito, M. Sugimoto, T. Matsura, M. Murakami, *ibid.* **1991**, *113*, 8899; l) Y. Tsuji, Y. Obora, *ibid.* **1991**, *113*, 9368; m) C. Zybill, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 1; n) X. Coqueret, G. Wegner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3139; o) L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, Jr., P. E. Donahue, *ibid.* **1991**, *10*, 3750; p) S. B. Duckett, R. N. Perutz, *ibid.* **1992**, *11*, 90; q) M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *ibid.* **1992**, *11*, 1095; r) R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1917; s) H. Brunner, M. Rötzer, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 119.
- [2] Siehe beispielsweise a) P. J. Harris, J. A. K. Howard, S. A. R. Knox, R. J. McKinney, R. P. Phillips, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 403; b) G. Thum, W. Ries, D. Greissinger, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, C 67; c) K. C. Brinkman, A. J. Blakeney, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1984**, *3*, 1325; d) U. Schubert, A. Schenkel, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, C 11; e) P. Pasman, J. J. M. Stel, *ibid.* **1986**, *301*, 329; f) U. Schubert, A. Schenkel, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 939; g) G. L. Crocco, C. S. Young, K. E. Lee, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1988**, *7*, 2158; h) Beispiel für eine SiMe₃-Wanderung von Si zu Pt: L. S. Chang, M. P. Johnson, M. J. Fink, *ibid.* **1989**, *8*, 1369.
- [3] a) I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127; b) I. Ojima, P. Ingallina, R. J. Donovan, N. Clos, *ibid.* **1991**, *10*, 38; c) I. Ojima, R. J. Donovan, N. Clos, *ibid.* **1991**, *10*, 2606; d) R. D. Adams, J. E. Cortopassi, M. P. Pompeo, *ibid.* **1992**, *11*, 1.
- [4] a) P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1361; b) P. Braunstein, M. Knorr, U. Schubert, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1507; c) P. Braunstein, M. Knorr, H. Piana, U. Schubert, *Organometallics* **1991**, *10*, 828; d) P. Braunstein, M. Knorr, E. Villarroya, A. DeCian, J. Fischer, *ibid.* **1991**, *10*, 3714.

[5] G. Reinhard, B. Hirle, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 173.

[6] Siehe beispielsweise J. Powell, M. R. Gregg, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1029; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4526.

[7] a) J. Powell, J. F. Sawyer, S. J. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1312; b) T. Blum, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 539; c) P. Braunstein, E. de Jesús, A. Dedieu, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 399.

[8] Röntgenstrukturanalyse von **4a** (25 °C): $M_r = 931.63$; gelber Kristall (Größe: 0.2 × 0.2 × 0.3 mm); triklin; Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$; $a = 1044.1(2)$, $b = 1151.8(3)$, $c = 1747.6(4)$ pm, $\alpha = 81.55(2)$, $\beta = 85.14(2)$, $\gamma = 64.41(2)$, $V = 1874 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.65$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 71.93$ pm; $\mu = 43.1$ cm⁻¹; $F(000) = 920$. Insgesamt 5862 unabhängige Reflexe (bis $2\theta = 48^\circ$), davon 5370 mit $F > 2\sigma(F)$ für die Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung (voile Matrix, kleinste Quadrate) verwendet; $R = 0.023$, $R_w = 0.025$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen ($d(\text{C}-\text{H}) = 0.96$ Å, $U = 1.2$ U_{iso} für das jeweilige gebundene Kohlenstoffatom) berechnet und fixiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56493, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] H. Inoue, T. Nakagome, T. Kuroiwa, T. Shirai, E. Fluck, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 573, zit. Lit.

[10] Eine basenunterstützte Wasserstoffübertragung von Pt auf Re wurde bei einem Re(μ -PCy₂)Pt-System beobachtet: J. Powell, J. F. Sawyer, M. V. R. Stainer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1314.

[11] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Wilen, G. A. Morigi, *Conformational Analysis*, Interscience, New York, **1965**, S. 191.

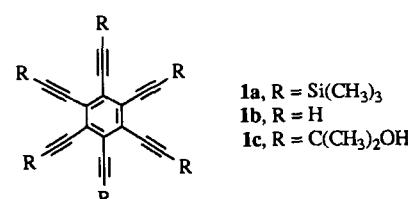
[12] J. Powell, E. Fuchs, M. R. Gregg, J. Phillips, M. V. R. Stainer, *Organometallics* **1990**, *9*, 387, zit. Lit.

[13] J. Slutsky, H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8678.

Die ersten Hexabutadiinylbenzolderivate: Synthesen und Strukturen**

Von Roland Boese*, James R. Green, Joachim Mittendorf, Debra L. Mohler und K. Peter C. Vollhardt*

Die von uns gefundene Pd-katalysierte Hexaethinylierung von Hexabrombenzol zu **1^[1]** wurde rasch von anderen Arbeitsgruppen zur Synthese von Polyalkinylenen verwendet, besonders um neue discotische Flüssigkristalle^[2] herzustellen oder neue organische Feststoffe mit ungewöhnlichen Eigenschaften (Härte, thermische und elektrische Leitfähigkeit, Schmiermittel)^[3]. Für uns sind diese Verbündungen als neue, sehr elektronenreiche reaktive Kohlenwasserstoffe mit hohem C:H-Verhältnis^[1], als potentielle Vorstufen allotroper Formen von Kohlenstoff wie C₆₀^[4a], als Substrate für CpCo-katalysierte Cocyclisierungen mit Monoalkinen zur Synthese von Multiphenylenen^[4b,c] und als multidentale Liganden für Übergangsmetallcluster^[4d] von Interesse.



[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. J. Green, Dr. J. Mittendorf, D. L. Mohler
Department of Chemistry, University of California at Berkeley
and
Chemical Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)
Priv.-Doz. Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7; Postfach 10 37 64, W-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division of the U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. G. (INSERC, Kanada, 1987–1989) und J. M. (Feodor-Lynen-Stipendium, 1989–1990) danken für Postdoktorandenstipendien.

In diesem Zusammenhang erschien Hexabutadiinylbenzol **2d** eine höchst attraktive Zielverbindung, da sie a) der erste $C_{30}H_6$ -Kohlenwasserstoff ist, b) 54(!) konjugierte π -Elektronen enthält, die möglicherweise zu ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften mit Hinweisen auf eine σ -Delokalisierung führen^[5], c) als Substrat in der regioselektiven, CpCo-katalysierten, dreifachen Cocyclisierung mit Ethin zum Bau des faszinierenden cyclischen [6]Phenylens, d. h. des Antikekuléns^[5] fungieren könnte [dafür wäre eine (nicht präzedenzlose) Ringöffnung über das 1,4,5,8,9,12-Hexathiinyltrisbenzocyclobutadienobenzol zum entsprechenden Hexadehydro[12]annulen^[4c] und eine erneute (intramolekulare) dreifache [2+2+2]-Cycloaddition der neun Alkin-Einheiten (in Analogie zur Darstellung des angularen [3]Phenylens^[6] nötig] und d) die Röntgenstrukturanalyse geschützter Derivate nicht durch sterische Effekte kompliziert werden sollte (wie im Fall von **1a**)^[11]. Wir berichten hier über die Synthesen von **2a–c** und einige ihrer strukturellen (**2a**, **2c**), physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Die substituierten Butadiine **3**, welche für die Reaktion mit Hexabrombenzol benötigt werden, lassen sich nach Literaturvorschriften (**3a,c**)^[7,8] oder deren Modifikation (**3b**) darstellen. Die Stufe der Pd-katalysierten Kupplung (mit Toluol: **2a**, 18%; **2b**, 11%; ohne Toluol: **2c**, 36%)^[9] ließ sich bemerkenswert einfach und effektiv durchführen, bedenkt man die Reaktivität der verwendeten Komponenten. Tatsächlich scheint diese die Synthese der Derivate von **2** mit $R = Ph$ oder $Si(CH_3)_3$ zu vereiteln.

Einige physikalische Daten für **2a–c** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Verbindungen wurden als gelbe, luftstabile Kristalle erhalten, die jedoch ihr Streuvermögen gegenüber

Röntgenstrahlen verlieren, sobald die Mutterlauge entfernt wird. Ihre NMR- und IR-Absorptionen wurden in den erwarteten Bereichen gefunden und sind vergleichbar mit denen von **1** und ähnlichen Verbindungen^[1,4c]. Den deutlichsten Hinweis auf eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften beim Übergang von **1** zu **2** liefern UV-Spektren von **1a** und **2a** (Abb. 1), die eine signifikante Verschie-

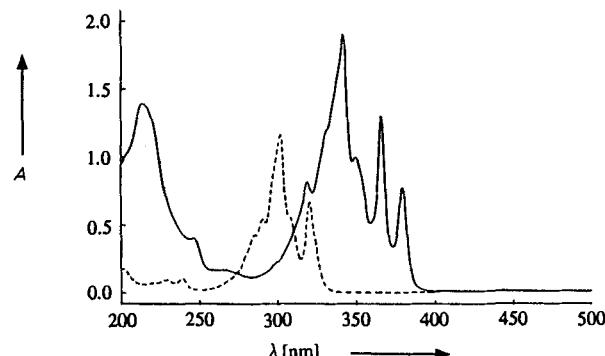


Abb. 1. UV-Spektrum von **1a** (---) und **2a** (—) in Hexan (7.64×10^{-6} M). A = Absorption.

bung aller Banden zu höheren Wellenlängen ($\Delta\lambda_{max} \approx 50$ nm) sowie eine allgemein drastische Zunahme der molaren Absorptionen und einen neuen Satz von höherenergetischen Übergängen aufweisen^[10].

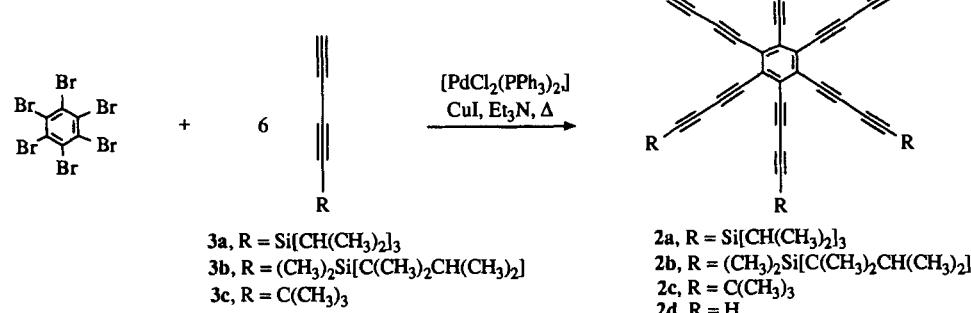
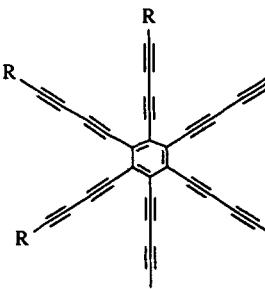


Tabelle 1. Physikalische Daten von **2a–c**.

2a: Fp > 270 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950, 2870, 2204, 2098, 1465, 1416, 1387, 1370, 1242, 1133, 1075, 1018, 1002, 930, 893, 763, 688, 671 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 1.20 (br.s.); ¹³ C-NMR (125.7 MHz, CDCl ₃): δ = 129.3, 93.6, 89.1, 85.2, 70.4, 18.5, 11.3; UV (Hexan): λ_{max} (lg _e) = 279 (4.28), 296 (4.28), 306 (4.23), 313 (4.39), 327 (4.85), 335 (4.98), 352 (5.40), 361 (5.22), 375 (5.44) nm; FAB-MS: m/z 1304 (M^{+} , 100), 1280 (35); Hochauflösungs-MS: m/z (M^{+}) $C_{84}H_{126}Si_6$, ber. 1302.8479, gef. 1302.8475.
2b: Fp > 270 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2862, 2094, 1250, 1132, 837, 818, 775 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): δ = 1.68 (sep., J = 6.9 Hz, 6H), 0.94 (s, 36H), 0.93 (d, J = 6.9 Hz, 36H), 0.23 (s, 36H); ¹³ C-NMR (125.7 MHz, CDCl ₃): δ = 129.2, 96.3, 88.3, 85.2, 71.2, 34.5, 28.8, 20.7, 18.6, -2.8; UV (Hexan): λ_{max} (lg _e) = 264 (4.37), 278 (4.42), 295 (4.40), 327 (4.88), 335 (5.00), 352 (5.37), 360 (5.20), 375 (5.33) nm.
2c: Fp > 270 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2971, 2866, 2226, 1479, 1427, 1363, 1269, 1202, 1137, 874, 803, 752, 717, 670, 619 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 1.30 (s); ¹³ C-NMR (125.7 MHz, CDCl ₃): δ = 129.0, 96.5, 84.7, 71.7, 64.3, 30.4, 28.6; UV (CHCl ₃): λ_{max} (lg _e) = 271 (4.12), 288 (4.16), 323 (4.65), 338 (4.74), 352 (4.76), 365 (4.65) nm; MS (70 eV): m/z 702 (M^{+} , 100), 513 (8), 499 (6), 351 (7), 157 (24), 143 (17), 129 (20), 91 (58), 57 (40).



2a, $R = Si[CH(CH_3)_2]_3$
2b, $R = (CH_3)_2Si[C(CH_3)_2]CH(CH_3)_2$
2c, $R = C(CH_3)_3$
2d, $R = H$

Die auffallende hexagonal-symmetrische Topologie von **2** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von **2c** bestätigt (Abb. 2)^[11]. Die Verbindung kristallisiert aus THF mit zwei Lösungsmittelmolekülen, welche die intermolekularen Zwischenräume füllen (Abb. 3). Es war erforderlich, die Kristalle in der Mutterlauge zu halten, um akzeptable Diffraktionsmessungen vornehmen zu können. Eine weitere Komplikation trat durch die Mobilität der Diin-Substituenten auf, was deutlich durch die größer werdenden Versetzungsparameter mit zunehmendem Abstand vom Ring zutage trat. Folglich ist die Genauigkeit von Strukturdetails eingeschränkt.

Nach vorläufigen qualitativen Experimenten ist die Reaktivität von **2** ermutigend. Überraschenderweise zeigt **2a–c** sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine erstaunliche Resistenz gegen Bestrahlung (254, 300, 350 nm). In Gegenwart von $[CpCo(CO)_2]$ und $[L_3Cr(CO)_3]$, $L = CH_3CN$, reagieren jedoch **2a** und **2c** zu neuen Charge-Transfer-Kom-

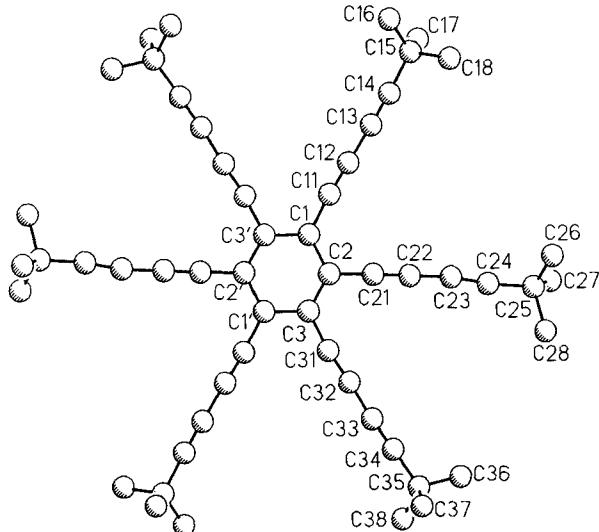


Abb. 2. Struktur von **2c** im Kristall [11]. Abstände (Mittelwerte) [\AA]: $C_{\text{arom}}-C_{\text{arom}}$ 1.39(2), $C_{\text{arom}}-\text{C}\equiv\text{C}$ 1.42(2), $\text{C}\equiv\text{C}$ 1.19(1), $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ 1.38(2), $\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 1.48(2).

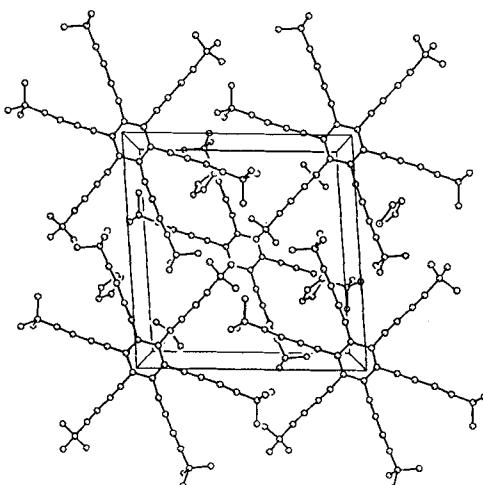


Abb. 3. Elementarzelle der Kristallstruktur von **2c** [11].

plexen, und sie zeigen eine interessante Elektrochemie. Spektroskopisch kann man eine schrittweise Protodesilylierung von **2a** verfolgen, jedoch wurde das Stammsystem **2d** bisher nicht rein erhalten.

Experimentelles

2a: Zu einer Lösung von 2-Methyl-6-triisopropylsilyl-3,5-hexadiin-2-ol [4b] (19.68 g, 74.4 mmol) und Phenothiazin (50 mg, 0.25 mmol) in Toluol (450 mL) wurde KOH (5.5 g, 98 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h auf 70 °C unter Stickstoffatmosphäre erwärmt. Nach Zugabe von wässriger NH_4Cl -Lösung wurde die Lösung mehrfach mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinten organischen Phasen über MgSO_4 wurde filtriert und auf 25 mL unter reduziertem Druck eingeengt. Das verbleibende Öl wurde in drei Portionen in 12 h-Intervallen in einer siedenden Lösung von Hexabrombenzol (1.422 g, 2.58 mmol), $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.268 g, 0.41 mmol) und CuI (0.163 g, 0.86 mmol) in Triethylamin (80 mL) gelöst. Anschließend wurde die Mixture weitere 12 h unter Rückfluß gehalten. Nach dem Filtrieren über Celite wurde der Rückstand mit Petrolether gewaschen und die Lösungsmittel bei reduziertem Druck abgezogen. Blitzchromatographie auf Silicagel mit Pentan und anschließende Kristallisation aus Ethylacetat ergab **2a** (0.611 g, 18%) als gelbe Kristalle.

Eingegangen am 24. Juni 1992 [Z 5429]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 143859-24-9; **2b**, 143859-25-0; **2c**, 143859-26-1; **3a**, 111409-83-7; **3b**, 132249-25-3; **3c**, 4911-56-2; $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 13965-03-2; CuI , 7681-65-4; Hexabrombenzol, 87-82-1.

- [1] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. 1986*, **98**, 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986*, **25**, 268.
- [2] a) J. A. Hyatt, *Org. Prep. Proced. Int. Briefs* 1992, **23**, 460; b) K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, *Angew. Chem. 1990*, **102**, 200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990*, **29**, 177; c) M. Ebert, D. A. Jungbauer, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, B. Kohne, K. Praefcke, *Liq. Cryst. 1989*, **4**, 53; d) K. Praefcke, B. Kohne, K. Gutbier, N. Johnen, D. Singer, *ibid. 1989*, **5**, 233; e) A. Laschewsky, *Angew. Chem. Adv. Mater. 1989*, **101**, 1606; *Angew. Chem. Adv. Mater. Int. Ed. Engl. 1989*, **28**, 1574; *Adv. Mater. 1989*, **1**, 392.
- [3] T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem. 1988*, **53**, 2489; b) T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scarmoutzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, V. R. Howes, *Macromolecules 1988*, **21**, 3525; c) M. R. Callstrom, T. X. Neenan, G. M. Whitesides, *ibid. 1988*, **21**, 3528; d) D. R. Rutherford, J. K. Stille, *ibid. 1988*, **21**, 3530.
- [4] a) Übersichtsartikel über Synthesen, Eigenschaften und Chemie der Buckminsterfullerene: *Acc. Chem. Res. 1992*, Märzheft; über neuartige Kohlenstoffallotrope: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem. 1992*, **104**, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992*, **31**, 1101; b) siehe L. Blanco, H. E. Nelson, M. Hirthammer, H. Mestdagh, S. Spyroudis, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. 1987*, **99**, 1276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987*, **26**, 1246; c) R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc. 1986*, **108**, 3150, zit. Lit.; d) A. D. Schlüter, K. P. C. Vollhardt, unveröffentlicht.
- [5] Theoretisch postuliert, jedoch für **1** nicht eindeutig durch das Experiment bestätigt: a) M. S. El-Shall, K. P. C. Vollhardt, *J. Mol. Struct. (Theorchem.) 1989*, **183**, 175; b) siehe auch J. C. Martin, L. J. Schaad, *Pure Appl. Chem. 1990*, **62**, 547.
- [6] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. 1986*, **98**, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1986*, **25**, 266.
- [7] Die Diine **3a** [4b] und **3c** [8] sind bekannt.
- [8] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 290.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.
- [10] Zu den Elektronenspektren konjugierter Alkine siehe: a) W. D. Huntsman in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1978, S. 555–561; b) J. Dale in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, 1969, S. 3–96.
- [11] Wegen der starken Fehlordnung der Silylsubstituenten von **2a** konnte dessen Struktur nicht über die Bestätigung der Molekülgeometrie hinaus verfeinert werden. Kristalldaten für **2c**: Kristallgröße $0.28 \times 0.22 \times 0.14 \text{ mm}^3$, schwimmend gehalten in einer Kapillare mit umgebender Mutterlauge und alle 100 Reflexe nachzentriert, $T = 215 \text{ K}$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.132(5)$, $b = 13.945(5)$, $c = 14.105(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.93(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2772.7(1.7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu = 0.05 \text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 0.928 \text{ g cm}^{-3}$; MoK_α -Strahlung, Scan-Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$; 2549 unabhängige Intensitäten, 875 als beobachtet behandelt [$F_0 \geq 4\sigma(F)$], $R = 0.129$, $R_w = 0.138$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320521, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tetraalkylnmethane: Synthese von Diethinyldipropargyl- und Tetrapropargylmethan**

Von Uwe Bunz*, K. Peter C. Vollhardt und Jennifer S. Ho

Wir berichten hier über die Synthese der aufgrund ihrer hohen Symmetrie ästhetisch reizvollen Verbindungen Diethinyldipropargylmethan **5** und Tetrapropargylmethan **6**^[1].

[*] Dr. U. Bunz^[+1], Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, J. S. Ho
Department of Chemistry, University of California at Berkeley
and
The Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, CA 94720 (USA)

[+] Neue Adresse:
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Science Division of the U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098) gefördert. U. B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium. Die Röntgenstrukturanalyse von **6** wurde vom Institutskristallographen Dr. F. J. Hollander ausgeführt. – Nach den IUPAC-Regeln wären die Titelverbindungen als 4,4-Diethinyl-1,6-heptadiin bzw. 4,4-Di(2-propinyl)-1,6-heptadiin zu bezeichnen. Die halbsystematischen Namen Diethinyldipropargylmethan und Tetrapropargylmethan sind aber einprägsamer und ebenfalls eindeutig.