

WALTER HÜBEL und ROBERT MERÉNYI

Über Organometall-Komplexe, XIII¹⁾

Reaktionen von konjugierten Diinen mit Metallcarbonylen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der
Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 20. September 1962)

Disubstituierte Butadiene lassen sich durch Erhitzen mit Metallcarbonyl-Verbindungen, insbesondere mit Kobaltcarbonylen, in substituierte symmetrische und unsymmetrische Tris-[alkinyl-(1)]-benzole überführen, deren Reaktionen und UV-Spektren beschrieben werden. Die Trimerisierung von Diacetylen ergibt dagegen polymere Reaktionsprodukte. 1.3.5- und 1.2.4-Triäthynyl-benzol wurden jedoch durch Desilylierung der entsprechenden Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-tris-trimethylsilyl-benzole erhalten. — Die Kobaltkomplexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ und die beiden Tris-[dikobalthexacarbonyl-äthynyl]-benzole wurden dargestellt. — Eisencarbonyle ergaben mit Diphenylbutadiin Komplexverbindungen vom Typ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{RC}_2\text{R}')_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{RC}_2\text{R}')_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{RC}_2\text{R}')_2$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{R}' = \text{C}; \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Unsere Untersuchungen über die Reaktionen von Acetylenverbindungen mit Metallcarbonylen wurden nun auch auf konjugierte Diene ausgedehnt. Substituierte Butadiene ergaben unter den Bedingungen der cyclisierenden Trimerisierung²⁾ die ersten Vertreter der bisher unbekanntenen Tris-[alkinyl-(1)]-benzole. Die Reaktion mit Eisencarbonylen führte zu bereits bekannten Typen von Organo-eisencarbonyl-Komplexen³⁾ mit Äthynylgruppen als Substituenten am organischen Liganden. Diese Ergebnisse zeigen, daß bei der „Koordinations-synthese“ von Butadienen mit Metallcarbonylen nur *eine* der beiden Acetylenbindungen in Reaktion tritt.

A. TRIS-[ALKINYL-(1)]-BENZOLE DURCH CYCLISIERENDE TRIMERISIERUNG
VON KONJUGIERTEN DIENEN

Disubstituierte Butadiene lassen sich wie Monoalkyne²⁾ durch Erhitzen mit Metallcarbonyl-Verbindungen trimerisieren. Die wirksamsten Trimerisierungskatalysatoren sind auch hier $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ bzw. $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}_2\text{C}_2\text{R}')$. Die Reaktion wird am zweckmäßigsten in siedendem Dioxan oder n-Heptan ausgeführt, wobei letzteres Lösungsmittel vor allem für die Trimerisierung von trimethylsilylsubstituierten Butadienen vorteilhaft ist.

1-Phenyl-pentadiin-(1.3)-ol-(5) und sein Methyläther konnten auch mit Triphenylphosphin-Nickelcarbonylen trimerisiert werden. Dies ist insofern bemerkenswert, als diese Katalysatoren bei den bisher untersuchten disubstituierten Alkinen im allgemeinen unwirksam waren⁴⁾.

¹⁾ XII. Mitteil.: E. WEISS und W. HÜBEL, Chem. Ber. 95, 1186 [1962].

²⁾ W. HÜBEL und C. HOOGZAND, Chem. Ber. 93, 103 [1960].

³⁾ W. HÜBEL und E. H. BRAYE, J. inorg. nuclear Chem. 10, 250 [1959].

⁴⁾ Vgl. J. D. ROSE und F. S. STATHAM, J. chem. Soc. [London] 1950, 69; L. S. MERIWETHER, E. C. COLTHUP, G. W. KENNERLY und R. N. REUSCH, J. org. Chem. 26, 5155 [1961].

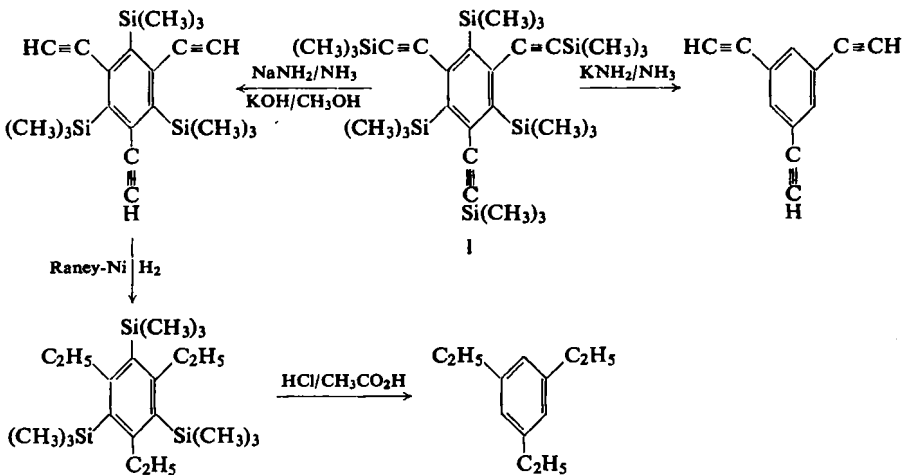
Im Gegensatz zu der Trimerisierung von Monoalkinen mit Kobaltcarbonylen, die praktisch ausschließlich unsymmetrisch substituierte Benzolderivate²⁾ ergibt, erhält man aus Butadiinen sowohl *unsymmetrische* als auch *symmetrische* Tris-[alkinyl-(1)]-benzole. Wie Tab. 1 zeigt, sind die Ausbeuten kleiner als bei der Trimerisierung von Monoalkinen.

In Übereinstimmung mit den früheren Vorstellungen^{2,5)}, wird auch bei der Trimerisierung von Butadiinen mit Kobaltcarbonylen als erster Schritt der Reaktion die Bildung eines Substitutionskomplexes vom Typ $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}_2\text{C}_2\text{R}')$ angenommen, der dann über weitere Zwischenstufen zu den Tris-[alkinyl-(1)]-benzolen führt. Bei disubstituierten Butadiinen bleibt die Trimerisierungsreaktion auf dieser Stufe stehen, da die Äthynylgruppen in diesen hexasubstituierten Tris-[alkinyl-(1)]-benzolen aus sterischen Gründen nicht mehr mit Kobaltcarbonyl reagieren. Die Trimerisierung von Diacetylen ergibt dagegen polymere Produkte, da $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit den zunächst entstehenden unsubstituierten Tris-[alkinyl-(1)]-benzolen sehr leicht Dikobalthexacarbonyl-Komplexe zu bilden vermag, die dann die Trimerisierungsreaktion weiterführen. Die ähnliche Beschaffenheit dieser Polymeren mit den Trimerisierungsprodukten von 1.3.5-Triäthynyl-benzol mit $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ spricht ebenfalls für den dargelegten Reaktionsablauf. Entsprechend ergibt auch Phenylbutadiin ausschließlich höhermolekulare Verbindungen.

Wie orientierende Versuche zeigten, ergeben auch nicht-konjugierte Diene [Hexandiin-(1.5) oder Nonadiin-(1.8)] polymere Trimerisationsprodukte, da auch hier die Äthynylgruppen der Primärprodukte für die Reaktion mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ nicht sterisch gehindert sind.

Die Struktur der erhaltenen Tris-[alkinyl-(1)]-benzole konnte durch chemische Reaktionen sowie spektroskopische Untersuchungen weitgehend gesichert werden.

1.3.5-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol (I) und 1.2.4-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-3.5.6-tris-trimethylsilyl-benzol (II) werden durch Kaliumamid



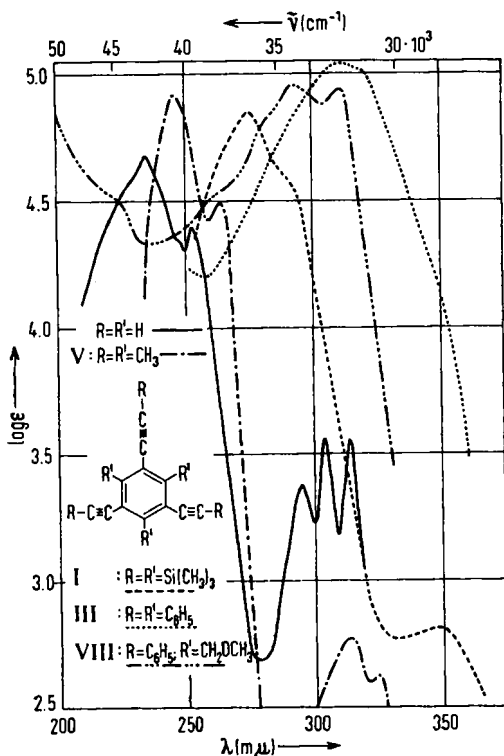
⁵⁾ U. KRÜERKE und W. HÜBEL, Chem. Ber. 94, 2829 [1961].

Tab. 1. Trimerisierung konjugierter Diene mit Kobaltcarbonylen

Diin	Benzolderivat	Ausb. in %
$(\text{CH}_3)_3\text{Si} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.3.5-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol (I) 1.2.4-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-3.5.6-tris-trimethylsilyl-benzol (II)	20 25
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C}_6\text{H}_5$	1.3.5-Tris-phenyläthynyl-2.4.6-triphenyl-benzol (III) 1.2.4-Tris-phenyläthynyl-3.5.6-triphenyl-benzol (IV)	21 13
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{CH}_3$	1.3.5-Tri-[propinyl-(1)]-2.4.6-trimethyl-benzol (V) 1.2.4-Tri-[propinyl-(1)]-3.5.6-trimethyl-benzol (VI)	8 4
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{CH}_2\text{OH}$	1.2.4-Tris-phenyläthynyl-3.5.6-tris-hydroxymethyl-benzol (VII)	0.5; 40 ^{*)} **)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{CH}_2\text{OCH}_3$	1.3.5-Tris-phenyläthynyl-2.4.6-tris-methoxymethyl-benzol (VIII) 1.2.4-Tris-phenyläthynyl-3.5.6-tris-methoxymethyl-benzol (IX)	3 2 ^{*)} ; 11 ^{**)}
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.3.5-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-2.4.6-triphenyl-benzol (X)	50
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{CH}$	Höhermolekulare Verbindungen; benzollöslich	5—10
$\text{HC} : \text{C} : \text{C} : \text{CH}$	Unlösliche polymere Verbindungen	60

*) Katalysator $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.**) Katalysator $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{H}$.

in flüssigem Ammoniak⁶⁾ in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden unsubstituierten Triäthynyl-benzolen desiliert. Das Desilierungsprodukt von I war mit dem aus 1.3.5-Triacetyl-benzol synthetisiertem⁷⁾ *symm.* Triäthynyl-benzol identisch. Mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak werden dagegen lediglich die an Äthynyl gebundenen Trimethylsilylgruppen abgespalten, wie die Bildung von 1.3.5-Triäthynyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol aus I zeigt. *Symm.* und *unsymm.* Triäthynyl-tris-trimethylsilyl-benzol sind auch aus I bzw. II durch alkalische Desilierung mit KOH in siedendem Methanol leicht zugänglich. Die Desilierung mit Eisessig/HCl oder HBr verläuft nur unvollständig und führt zu uneinheitlichen, öligen Reaktionsprodukten. Siedender Eisessig spaltet dagegen nur eine der am Benzolkern gebundenen Trimethylsilylgruppen von II ab und ergibt ein 1.2.4-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-bis-trimethylsilyl-benzol in hohen Ausbeuten. Die Stellungen der Substituenten in I und II ergeben sich auch aus dem Abbau zu den entsprechenden Triäthynyl-benzolen.

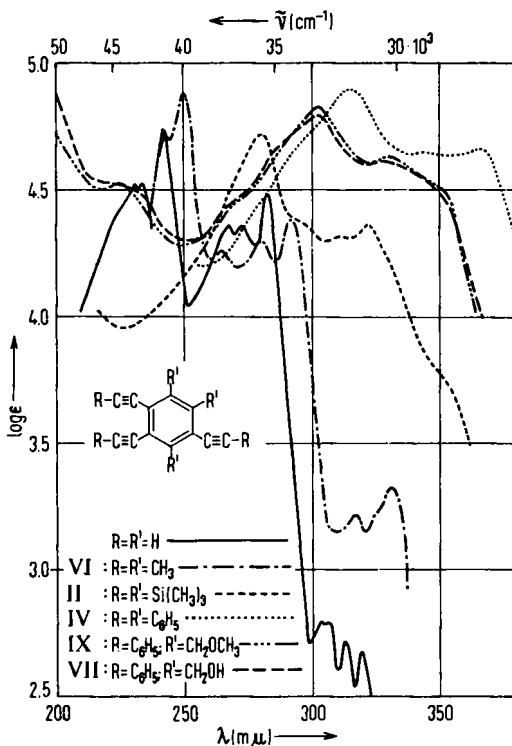


Abbild. 1. UV-Spektren der 1.3.5-Tris-[alkynyl-(1)]-benzole

6) Mit $\text{KNH}_2/\text{fl. NH}_3$ lassen sich Desilierungen allgemein unter milden Reaktionsbedingungen durchführen: So erhielten CH. R. HANCE und CH. R. HAUSER aus Tetraphenylsilan 62% Benzol (J. Amer. chem. Soc. 74, 1856 [1952]); 1.2.3.5-Tetraphenyl-4.6-bis-trimethylsilyl-benzol³⁾ ergab nach eigenen Versuchen 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol²⁾ (Ausb. 90%).

7) W. HÜBEL und R. MERÉNYI, Angew. Chem. 74, 781 [1962].

Die IR-Spektren von I und II stimmen weitgehend überein, während die UV-Spektren charakteristische Unterschiede aufweisen. Gegenüber den hexasubstituierten symmetrischen Tris-[alkinyl-(1)]-benzolen (Abbild. 1) besitzen die unsymmetrischen Derivate (Abbild. 2) noch weitere intensive Absorptionsmaxima ($\epsilon = 2-5 \times 10^4$), die der höheren Konjugation der *ortho*- und *para*-ständigen Äthynylgruppen zugeschrieben werden. Die Stellungen der Substituenten in den Tris-[alkinyl-(1)]-benzolen III bis X wurden auf Grund der UV-Spektren (Abbild. 1 und 2; Tab. 3, S. 941) festgelegt, da auch hier die IR-Spektren keine Rückschlüsse auf die Struktur zuließen.



Abbild. 2. UV-Spektren der 1.2.4-Tris-[alkinyl-(1)]-benzole

In 1.3.5-Tris-phenyläthynyl-2.4.6-triphenyl-benzol (III) und 1.2.4-Tris-phenyläthynyl-3.5.6-triphenyl-benzol (IV) lassen sich die Äthynylgruppen selbst unter extremen Bedingungen nur bis zum α -Diketon oxydieren; III wurde so in 1.3.5-Tris-phenylglyoxyl-2.4.6-triphenyl-benzol übergeführt. Auch die Druckhydrierung von III an Raney-Nickel ergab nur bei höherer Temperatur 1.3.5-Tris-[β -phenäthyl]-2.4.6-triphenyl-benzol, während bei Raumtemperatur 1.3.5-Tris-[*cis*-styryl]-2.4.6-triphenyl-benzol entstand.

Neben 1.3.5-Tris-[propinyl-(1)]-2.4.6-trimethyl-benzol⁸⁾ (V) und 1.2.4-Tris-[propinyl-(1)]-3.5.6-trimethyl-benzol (VI) wurden bei der Trimerisierung von Hexadiin-(2.4) hauptsächlich höhermolekulare Verbindungen erhalten.

⁸⁾ V entstand auch bei der Trimerisierung von Hexadiin-(2.4) mit ZIEGLER-Katalysatoren: A. J. HUBERT und J. DALE, Union Carbide E. R. A., Brüssel, unveröffentl. Ergebnisse.

Bei der Trimerisierung von unsymmetrisch substituierten Butadiinen entstanden nur einige der möglichen isomeren Tris-[alkinyl-(1)]-benzole; ihre Substituenten lassen Rückschlüsse auf die relative Reaktivität der beiden Acetylenbindungen dieser Butadiine zu. So reagiert vorzugsweise die Dreifachbindung an CH_2OH , CH_2OCH_3 und H gegenüber C_6H_5 bzw. an C_6H_5 gegenüber $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und bildet bei der Trimerisierung den Benzolring. Die Aktivierung der Acetylenbindung am CH_2OH -Substituenten ist insofern überraschend, als sich Propargylalkohol bisher mit Kobaltcarbonylen nicht trimerisieren ließ²⁾.

B. KOBALTCARBONYL-KOMPLEXE AUS DIPHENYLBUTADIIN UND TRIÄTHINYL-BENZOLEN

Die beiden Dreifachbindungen des Diphenylbutadiins reagieren sehr leicht mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Bildung der Komplexverbindung $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$. Der Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ entsteht dagegen nur in Gegenwart eines großen Überschusses an Butadiin, unter Verhältnissen also, wie sie bei der Trimerisierungsreaktion vorliegen.

Auch 1.3.5- und 1.2.4-Triäthynyl-benzol ergeben bei 20° mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unmittelbar die entsprechenden Tris-[dikobalthexacarbonyl-äthynyl]-benzole, während die hexasubstituierten Tris-[alkinyl-(1)]-benzole I, II, III und V sowie 1.3.5-Triäthynyl-2.4.6-triphenyl-benzol wohl aus sterischen Gründen nicht mehr mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagieren.

Wie man aus Tab. 2 erkennt, sind die Kobaltkomplexe $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H})_3]$ in ihrer Farbe und der Lage der CO-Banden in den IR-Spektren weitgehend ähnlich und entsprechen darin den $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}_2\text{R})$ -Komplexen aus Monoalkinen⁹⁾. Die Tetrakobalt-dodecacarbonyl-Komplexe von

Tab. 2. Kobaltcarbonyl-Komplexe

Verbindung	Farbe	Schmp. °C	IR-aktive CO-Valenzschwingungen in CCl_4 (cm^{-1})		
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	dunkelrot	57–59	2101	2070	2041
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	schwarzgrün	117–120 ^{e)}	2105	2088	2066 2037
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H})_3]$ ^{a)}	schwarzrot	127–128 ^{e)}	2096	2066	2033
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H})_3]$ ^{b)}	schwarzrot	120–130 ^{e)}	2101	2075	2041

^{a)} Aus 1.3.5-Triäthynyl-benzol; ^{b)} Aus 1.2.4-Triäthynyl-benzol; ^{c)} Zers. ohne zu schmelzen.

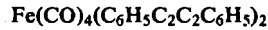
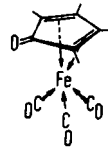
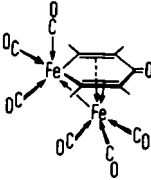
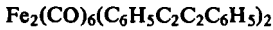
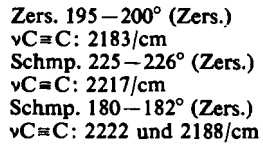
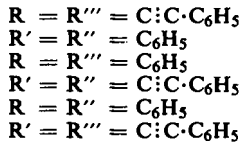
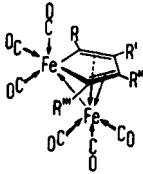
konjugierten Diinen wie $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ oder der entsprechende 2.7-Dimethyl-octadiin-(3.5-)diol-(2.7)-Komplex⁹⁾ sind dagegen tiefgrün. Die zusätzliche CO-Absorptionsbande bei 2088/cm im IR-Spektrum von $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ weist auf eine sterische Hinderung der $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Gruppen in diesem Komplextyp hin.

C. EISENCARBONYL-KOMPLEX AUS DIPHENYLBUTADIIN

Wie bei der Trimerisierung, reagiert auch bei der Umsetzung von Diphenylbutadiin mit Eisencarbonylen nur eine der beiden Dreifachbindungen unter Bildung von Komplexverbindungen mit phenyl- und phenyläthynylsubstituierten Liganden. Die Kom-

⁹⁾ H. GREENFIELD, H. W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, J. H. WOTIZ, R. MARKBY und I. WEN-
DER, J. Amer. chem. Soc. 78, 120 [1956].

plexbildung ist nicht stereospezifisch und ergibt Isomerengemische der folgenden drei bereits bekannten Komplextypen³⁾:



Von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ließen sich drei isomere Komplexverbindungen isolieren. Nimmt man an, daß sich die C:C-Valenzschwingung der Äthynylgruppe neben der Elektronen anziehenden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe im Ring zu niedrigeren Frequenzen verschiebt, so ergibt sich die obige Zuordnung der Substituenten.

Wir danken den Direktoren von UNION CARBIDE EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Brüssel, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, für die großzügige Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. J. DALE für seine wertvollen Hinweise bei der Diskussion der IR- und UV-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Mitbearbeitet von R. VANNIEUWENHOVEN *)

Die Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen wurden mit einem Heitzschmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

Tris-[alkynyl-(1)]-benzole

10.0 g Bis-trimethylsilyl-butadiin¹⁰⁾ und 1.66 g (entspr. 6 Mol-%) $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ wurden in 50 ccm n-Heptan in einer N_2 -Atmosphäre 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und die filtrierte Reaktionslösung anschließend an neutralem Al_2O_3 („WOELM“, Eschwege) chromatographiert. Aus dem zur Trockene gebrachten Petroläther-Eluat konnten durch Sublimation i. Vak. 0.54 g des Butadiins abgetrennt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Sublimationsrückstandes aus Benzol/Äthanol isolierte man 2.0 g (20%) 1.3.5-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol (I) sowie 2.5 g (25%) 1.2.4-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-3.5.6-tris-trimethylsilyl-benzol (II) vom Schmp. 126–129°. I schmolz bei 89–90°, rekristallisierte bei weiterem Erhitzen, um bei 118–120° erneut zu schmelzen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Si}_6$ (583.1) Ber. C 61.79 H 9.34

Gef. I C 61.70 H 9.05 Mol.-Gew. 641 (Campher)

II C 61.71 H 9.20

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

¹⁰⁾ Dargestellt aus $(\text{CH}_3)_3\text{Si}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{MgBr}$ mit CuCl_2 : U. KRÜERKE, Union Carbide E.R.A., Brüssel; unveröffentl. Ergebnisse.

1.3.5-Triäthynyl-benzol: 0.35 g *I* in 25 ccm absol. Äther wurden bei -33° zu einer KNH_2 -Lösung (aus 1 g Kalium in 100 ccm flüss. NH_3) gegeben. Nach 2stdg. Rühren und Zugabe von 50 ccm Äther sowie 3 g NH_4Cl ließ man das Ammoniak rasch verdampfen. Die filtrierte Ätherlösung wurde zur Trockene gebracht und der Rückstand in Petroläther an neutralem Al_2O_3 chromatographiert. Benzol eluierte 0.07 g (78%) *1.3.5-Triäthynyl-benzol* vom Schmp. $105-107^{\circ}$, identisch mit einem auf anderem Wege erhaltenen Produkt⁷⁾.

C_{12}H_6 (150.2) Ber. C 95.97 H 4.03

Gef. C 95.85 H 4.15 Mol.-Gew. 153 (Camphen)

1.2.4-Triäthynyl-benzol: Entsprechend der vorstehenden Arbeitsweise ergab die Desilierung von 1 g *II* mit KNH_2 in flüss. Ammoniak 0.21 g (82%) *1.2.4-Triäthynyl-benzol*, das durch Sublimation i. Vak. bei $20-30^{\circ}$ bzw. Umkristallisation aus Petroläther gereinigt wurde. Farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. $77-78^{\circ}$, die sich am Licht langsam gelb färbten.

C_{12}H_6 (150.2) Ber. C 95.97 H 4.03

Gef. C 96.13 H 4.02 Mol.-Gew. 141 (Camphen)

1.3.5-Triäthynyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol: Aus 0.35 g *I* wurden durch Desilierung mit NaNH_2 in flüss. Ammoniak entsprechend den obigen Reaktionsbedingungen 0.17 g (77%) *1.3.5-Triäthynyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol* erhalten. Es entstand mit 82% Ausb. auch bei $1/2$ stdg. Erhitzen von 1 g *I* mit 1 g KOH in 150 ccm siedendem Methanol.

Farblose Nadeln vom Schmp. $170-172^{\circ}$ (aus Äthanol), die ab 125° sublimierten.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Si}_3$ (366.7) Ber. C 68.78 H 8.24 Gef. C 68.42 H 7.70

Abbau zu 1.3.5-Triäthyl-benzol: 0.79 g *1.3.5-Triäthynyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol* wurden in 20 ccm Äthanol in einem 50-ccm-Drehaufoklaven mit 50 at Wasserstoff und Raney-Nickel als Katalysator 8 Stdn. auf 60° erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab *1.3.5-Triäthyl-2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol* als farbloses Öl (Sdp._{0,1} $70-80^{\circ}$). Es wurde in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser ließ sich durch Extraktion mit Petroläther ein farbloses Öl (Sdp.₁₅ $98-100^{\circ}$) isolieren, nach seinem IR- und UV-Spektrum *1.3.5-Triäthyl-benzol*¹¹⁾.

1.2.4-Triäthynyl-3.5.6-tris-trimethylsilyl-benzol: 2 g *II* wurden mit 2 g KOH in 200 ccm Methanol 40 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Petroläther extrahiert und die organische Phase an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Das zur Trockene gebrachte Benzol-Eluat ergab aus Methanol/Wasser 1.14 g (90%) blaßgelbe Nadeln von *1.2.4-Triäthynyl-3.5.6-tris-trimethylsilyl-benzol* mit Schmp. 108° (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Si}_3$ (366.7) Ber. C 68.78 H 8.24 Gef. C 68.57 H 7.84

Abbau zu 1.2.4-Triäthyl-benzol: Aus *1.2.4-Triäthynyl-3.5.6-tris-trimethylsilyl-benzol* wurde durch Druckhydrierung und anschließende Desilierung, wie oben beschrieben, *1.2.4-Triäthyl-benzol* (Sdp.₁₅ 98°) isoliert und durch sein IR- und UV-Spektrum charakterisiert.

1.2.4-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-bis-trimethylsilyl-benzol: Eine Lösung von 1.5 g *II* in 80 ccm Eisessig wurde 11 Stdn. in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt, dann mit Wasser versetzt und mit Petroläther extrahiert. Bei der Chromatographie der organischen Phase an Al_2O_3 eluierte Petroläther 1.18 g (89%) *1.2.4-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-bis-trimethylsilyl-benzol*; quadratische Blättchen aus Benzol/Äthanol, die bei 170° einen Umwandlungspunkt zeigten und bei $198-200^{\circ}$ schmolzen.

$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{Si}_5$ (511.1) Ber. C 63.45 H 9.07 Gef. C 63.22 H 9.19

¹¹⁾ Amer. Petroleum Inst. Research Project 44, Carnegie Inst. of Techn., Pittsburgh, PA.

¹²⁾ Dargestellt durch oxydative Kupplung von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{CH}$ nach dem Verfahren von G. EGLINTON und A. R. GALBRAITH, J. chem. Soc. [London] 1959, 889.

3.0 g *Diphenylbutadiin*¹²⁾ und 0.3 g (entspr. 3.6 Mol-%) $[Co(CO)_4]_2Hg$ wurden in 15 ccm Dioxan $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt (N_2 -Atmosphäre). Bei der Chromatographie der filtrierten Reaktionslösung an neutralem Al_2O_3 eluierte Benzol die beiden Tris-phenyläthynyl-triphenyl-benzole III und IV, deren Trennung durch Kristallisation aus Benzol/Petroläther gelang.

1.3.5-Tris-phenyläthynyl-2.4.6-triphenyl-benzol (III) kristallisierte aus Dioxan oder Äthylacetat in farblosen Nadeln vom Schmp. 290–291°; Ausb. 0.64 g (21%).

Das leichter lösliche *1.2.4-Tris-phenyläthynyl-3.5.6-triphenyl-benzol* (IV) kam aus Benzol/Petroläther in farblosen Prismen. Schmp. 227–228°; Ausb. 0.4 g (13%).

$C_{48}H_{30}$ (606.8) Ber. C 95.01 H 4.99
 Gef. III C 95.04 H 4.94 Mol.-Gew. 565
 Gef. IV C 95.07 H 4.83 Mol.-Gew. 567 (Isotherme Dest.)

Ähnliche Ausbeuten an III und IV wurden auch nach einer Reaktionszeit von 4 Stdn. in *n*-Heptan erhalten bzw. mit $[Co_2(CO)_8]_2(C_6H_5C_2C_6H_5)$ als Katalysator nach 1 stdg. Sieden in Dioxan. Dagegen ergab die Trimerisierung mit $Mo(CO)_6$ (Dioxan, $2\frac{1}{2}$ Stdn.) nur insgesamt 16% Ausb.

1.3.5-Tris-phenylglyoxyl-2.4.6-triphenyl-benzol: 1.2 g III wurden mit 2.4 g $K_2Cr_2O_7$ und 1 ccm konz. H_2SO_4 in 500 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser konnten mit Äther und Benzol 0.66 g (48%) *1.3.5-Tris-phenylglyoxyl-2.4.6-triphenyl-benzol* extrahiert werden. Aus Benzol/Petroläther gelbe Blättchen vom Schmp. 281–282°. Benzoesäure konnte nur in Spuren isoliert werden.

$C_{48}H_{30}O_6$ (702.8) Ber. C 82.04 H 4.30 O 13.66
 Gef. C 82.34 H 4.24 O 13.64 Mol.-Gew. 713; 691 (Campher)

Die Oxydation von III mit $KMnO_4$ /Pyridin oder H_2O_2 /Eisessig ergab neben unverändertem III nur wenig des gleichen Produkts.

1.3.5-Tris-[\beta-phenäthyl]-2.4.6-triphenyl-benzol: 1.0 g III, 20 ccm Äthylacetat und wenig Raney-Nickel wurden in einem 50-ccm-Drehaufoklaven mit 100 at H_2 50 Stdn. auf 70° erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 0.81 g (80%) *1.3.5-Tris-[\beta-phenäthyl]-2.4.6-triphenyl-benzol* aus der Reaktionslösung. Farblose Prismen aus Äthylacetat vom Schmp. 243–245°.

$C_{48}H_{42}$ (618.9) Ber. C 93.15 H 6.85 Gef. C 93.04 H 6.98

1.3.5-Tris-[cis-styryl]-2.4.6-triphenyl-benzol entstand in etwa 50-proz. Ausb. bei Druckhydrierung von III mit 50 at H_2 bei Raumtemperatur. Farblose Prismen aus Äthanol vom Schmp. 164–168°. Die intensive Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 767/cm spricht für die *cis*-Stellung der beiden Olefin-Wasserstoffe.

$C_{48}H_{36}$ (612.8) Ber. C 94.08 H 5.92
 Gef. C 93.98 H 5.87 Mol.-Gew. 600 (Campher)

Trimerisierung von Hexadiin-(2.4): 3.0 g *Hexadiin-(2.4)*¹³⁾ wurden mit 1.03 g (entspr. 5 Mol-%) $[Co(CO)_4]_2Hg$ in 15 ccm *n*-Heptan in einer Stickstoffatmosphäre 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der Benzolphase der Chromatographie der Reaktionslösung an Al_2O_3 konnten durch wiederholte Kristallisation aus Petroläther bzw. Äthanol die folgenden Substanzen isoliert werden:

0.24 g (8%) farblose Nadeln von *1.3.5-Tris-[propinyl-(1)]-2.4.6-trimethyl-benzol* (V)⁸⁾, die ab 120° sublimierten und bei 224–225° schmolzen.

¹³⁾ C. L. COOK, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1952, 2889.

0.12 g (4%) farbloses *1.2.4-Tris-[propinyl-(1)]-3.5.6-trimethyl-benzol* (VI) vom Schmp. 153–156°, das ebenfalls ab 120° sublimierte;

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.25 H 7.75

Gef. C 92.43 H 7.44 Mol.-Gew. 237 (Campher)

etwa 1 g (33%) uneinheitlicher organischer Verbindungen, die aus Äthanol als gelbliche, feinkristalline Niederschläge vom Schmp. 90–140° (Zers.) isoliert wurden. Ihre Analysen entsprachen etwa $(C_6H_6)_x$, während die Mol.-Gewichte verschiedener Proben Werte von 440 bis 700 ergaben.

1-Phenyl-pentadiin-(1.3)-ol-(5) wurde entsprechend der Methode von W. CHODKIEWICZ¹⁴⁾ durch Umsetzung von *Propargylalkohol* mit *Phenyläthinylbromid* in Methanol in Gegenwart von Äthylamin, CuCl und $NH_2OH \cdot HCl$ bei 40–45° dargestellt; Ausb. 52%. Gleichzeitig gebildetes Diphenylbutadiin wurde durch Chromatographie an Al_2O_3 abgetrennt. Man isolierte aus der Äthylacetat-Phase *1-Phenyl-pentadiin-(1.3)-ol-(5)* als hellgelbes Öl, das bei 95–98°/10⁻⁴ Torr unter Verlusten destillierte und nur schwer zur Kristallisation gebracht werden konnte (Schmp. 39–40°).

$C_{11}H_8O$ (156.2) Ber. C 84.59 H 5.16 O 10.25 Gef. C 84.04 H 5.20 O 10.87

1.2.4-Tris-phenyläthiny-3.5.6-tris-hydroxymethyl-benzol (VII): 6.0 g *1-Phenyl-pentadiin-(1.3)-ol-(5)* wurden in Gegenwart von 0.68 g (entspr. 2 Mol.-%) $Ni(CO)_3P(C_6H_5)_3$ in 100 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der heiß filtrierte Reaktionslösung kristallisierten beim Abkühlen 2.4 g (40%) VII. Farblose Nadeln oder Prismen, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 160° einen Umwandungspunkt zeigten und bei 189–190° schmolzen.

$C_{33}H_{24}O_3$ (468.6) Ber. C 84.59 H 5.16 O 10.25

Gef. C 84.56 H 5.09 O 10.41 Mol.-Gew. 460 (Campher)

Im IR-Spektrum von VII weist die intensive Absorptionsbande bei 689/cm darauf hin, daß ausschließlich Phenyläthiny-Gruppen¹⁵⁾ vorliegen. Dementsprechend wurde bei der alkalischen $KMnO_4$ -Oxydation von 0.5 g VII neben Benzoesäure (0.3 g) auch Mellithsäure gebildet, die man als Hexamethylester (0.1 g) isolierte.

Nach der Abtrennung von VII aus dem Reaktionsgemisch wurde die Mutterlauge an Al_2O_3 chromatographiert. Die Äthylacetat-Phase enthielt neben wenig VII noch zwei weitere Trimerisierungsprodukte, deren IR-Spektren ebenfalls eine intensive Absorptionsbande bei 689/cm zeigten¹⁵⁾. Ihre Struktur wurde nicht vollständig aufgeklärt: 0.12 g (2%) *farblose Nadeln* (aus Benzol) vom Schmp. 150–153°, die bei 80° einen Umwandungspunkt hatten (gef. C 83.22 H 4.90 O 10.56 Mol.-Gew. in Campher 472). – 0.11 g (2%) *gelbe Nadeln* (aus Benzol) vom Schmp. 220–226° (gef. C 84.43 H 5.18 Mol.-Gew. in Campher 559). Ähnliche Ergebnisse erhielt man auch bei Verwendung von $Ni(CO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$ als Katalysator.

Die Verbindung vom Schmp. 220–226° wurde auch bei der Trimerisierung von 3.1 g *1-Phenyl-pentadiin-(1.3)-ol-(5)* mit 0.34 g (entspr. 5 Mol.-%) $[Co(CO)_4]_2Hg$ in Dioxan oder n-Heptan (30 ccm; 2 Stdn. unter Rückfluß) erhalten. Daneben entstand wenig VII sowie eine gelbe Substanz, die sich bei 260–270° zersetzte und eine IR-Absorptionsbande bei 697 und 688/cm aufwies¹⁵⁾; sie wurde nicht weiter untersucht. Die Ausbeuten der isolierten Produkte betragen insgesamt etwa 0.15 g.

¹⁴⁾ Ann. Chimie 2, 819 [1957].

¹⁵⁾ Ein Vergleich der IR-Spektren einer größeren Anzahl von Verbindungen zeigte, daß die langwellige Absorptionsbande der CH-Deformationsschwingung aus der Ebene bei 704 bis 694/cm liegt, wenn die Phenylgruppe an einem Benzolring, und bei 690–685/cm, wenn sie an eine Äthinygruppe gebunden ist.

1-Phenyl-5-methoxy-pentadiin-(1.3) wurde analog der Synthese¹⁴⁾ von 1-Phenyl-pentadiin-(1.3)-ol-(5) aus Phenyläthinylbromid und Methylpropargyläther¹⁶⁾ in Methanol bei 20–25° erhalten (Ausb. 55%). Farbloses Öl, das bei 60–65°/10⁻⁴ Torr destillierte (n_D^{20} 1.6117).

C₁₂H₁₀O (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92 O 9.40 Gef. C 84.69 H 5.92 O 9.78

Die Trimerisierung von 1-Phenyl-5-methoxy-pentadiin-(1.3) (3.4 g) mit (5 Mol-%) [Co(CO)₄]₂Hg in 15 ccm Dioxan ergab nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß 0.1 g (3%) 1.3.5-Tris-phenyläthynyl-2.4.6-tris-methoxymethyl-benzol (VIII), das bei der Chromatographie an Al₂O₃ mit Äther eluiert wurde und aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 170–172° bildete.

Bei Verwendung von Ni(CO)₃P(C₆H₅)₃ als Katalysator in siedendem Benzol (2 Stdn.) ergab die Trimerisierung von 1-Phenyl-5-methoxy-pentadiin-(1.3): 0.24 g (7%) farblose Nadeln (aus Petroläther) eines nicht näher untersuchten Benzolderivates vom Schmp. 125–127°*) sowie 0.07 g (2%) 1.2.4-Tris-phenyläthynyl-3.5.6-tris-methoxymethyl-benzol (IX); dünne, farblose Nadeln (aus Petroläther) vom Schmp. 78–80°.

C₃₆H₃₀O₃ (510.6) Ber. C 84.68 H 5.92 O 9.40
Gef. VIII C 84.66 H 5.75 O 9.57 Mol.-Gew. 507
Gef. IX C 84.36 H 5.81 O 9.71 Mol.-Gew. 423 (Campher)

Die IR-Spektren von VIII und IX zeigen intensive Absorptionsbanden bei 688 bzw. 686/cm, wie sie für Phenyläthynyl-Gruppen charakteristisch sind¹⁵⁾.

1.3.5-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-2.4.6-triphenyl-benzol (X): 4.5 g 1-Phenyl-4-trimethylsilyl-butadiin¹⁷⁾ und 1.5 g (entspr. 12 Mol-%) [Co(CO)₄]₂Hg wurden in 50 ccm n-Heptan 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die chromatographische Aufarbeitung des filtrierten Reaktionsgemisches ergab 2.25 g (50%) X, das Petroläther/Benzol von Al₂O₃ eluierte. Daneben entstanden geringe Mengen Organo-kobaltcarbonyl-Komplexe und wenig einer organischen Verbindung vom Schmp. 160°, nach ihrem IR-Spektrum ein Cyclopentadienon-Derivat. X kristallisierte aus Äther/Methanol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 213–214° und sublimierte ab 180°.

C₃₉H₄₂Si (594.9) Ber. C 78.74 H 7.12 Gef. C 78.48 H 6.67

Die intensive Absorptionsbande im IR-Spektrum von X bei 698/cm weist darauf hin, daß die Phenylgruppen am Benzolring gebunden sind¹⁵⁾. Dementsprechend ließ sich X mit KOH in Methanol, wie bei II beschrieben, zu 1.3.5-Triäthynyl-2.4.6-triphenyl-benzol desilieren (Ausb. 85%). Aus Benzol/Petroläther farblose Nadeln, die sich bei 262–267° zersetzen und ab 190° sublimierten.

C₃₀H₁₈ (378.4) Ber. C 95.20 H 4.80 Gef. C 95.04 H 5.06

UV-Spektrum s. Tab. 3.

Phenylbutadiin¹⁸⁾ ergab bei der Trimerisierung mit 5 Mol-% [Co(CO)₄]₂Hg in siedendem n-Heptan, Dioxan oder Tetrahydrofuran (1/2–3 Stdn.) sowie mit Co₂(CO)₈ in Benzol (10 Tage bei 20°) amorphe, gelbbraune Verbindungen (Ausb. 5–10%), die sich in Benzol lösten und bei 150–200° irreversibel schmolzen.

*) Anm. b. d. Korr. (eingegangen am 15. I. 63): Nach dem IR-, UV- und NMR-Spektrum handelt es sich um 1-Phenyl-3.5-bis-methoxymethyl-2.4-bis-phenyläthynyl-6-[3-methoxypropinyl-(1)]-benzol. Analyse: Gef. C 84.90 H 5.99 O 9.64. — Bei der Trimerisierung von 1-Phenyl-5-methoxy-pentadiin-(1.3) mit Ni(CO)₂[P(C₆H₅)₃]₂ als Katalysator entstand IX mit 11% Ausbeute.

¹⁶⁾ M. BOURGUEL, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 176, 752 [1923].

¹⁷⁾ Dargestellt entsprechend der Reaktion von CHODKIEWICZ¹⁴⁾ aus (CH₃)₃Si·C:C·Br und C₆H₅·C:CH: U. KRÜERKE, Union Carbide E.R.A., Brüssel; unveröffentl. Ergebnisse.

¹⁸⁾ J. B. ARMITAGE, V. ENTWISTLE, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1954, 174.

Tab. 3. UV-Absorptionsmaxima der Tris-*l*-alkinyl-(1)-benzole (200—400 m μ)

Verbindung	λ_{max} in m μ ($\epsilon \times 10^{-3}$)					
1.3.5-Triäthynyl-benzol ^{a)}	235 (48.0)	253 (25.0)	295 (2.4)	304 (3.6)	314 (3.6)	
1.3.5-Tris-[propinyl-(1)]- 2.4.6-trimethyl-benzol (V) ^{a)}	246 (80.3)	264 (30.8)	313 (0.6)	324 (0.4)	331 (0.3)	
1.3.5-Triäthynyl-2.4.6-triphenyl-benzol ^{a)}	262 (52.2)					
1.3.5-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]- 2.4.6-tris-trimethylsilyl-benzol (I) ^{a)}	276 (69.8)	290 ^{b)} (39.3)		349 (0.6)		
1.3.5-Tris-phenyläthynyl-2.4.6- tris-methoxymethyl-benzol (VIII) ^{c,d)}	293 (89.7)	312 (86.6)				
1.3.5-Tris-phenyläthynyl- 2.4.6-triphenyl-benzol (III) ^{e)}	310 (109.0)	321 ^{b)} (102.0)				
1.2.4-Triäthynyl-benzol ^{a)}	231 u. 234 (33.0)	242 (53.8)	268 (22.7)	273 (22.9)	283 (31.4)	304 u. 307 (0.6)
1.2.4-Tris-[propinyl-(1)]- 3.5.6-trimethyl-benzol (VI) ^{a)}	243 (52.4)	250 (74.4)	265 (17.9)	281 (19.6)	292 (23.6)	317 (1.6)
1.2.4-Tris-[trimethylsilyl-äthynyl]-3.5.6- tris-trimethylsilyl-benzol (II) ^{a)}	269 ^{b)} (37.5)	280 (51.8)	298 (23.0)	311 (20.6)	322 (23.0)	353 ^{b)} (5.5)
1.2.4-Tris-phenyläthynyl-3.5.6- tris-methoxymethyl-benzol (IX) ^{c,d)}	287 ^{b)} (46.2)	304 (62.8)	330 (40.3)		350 ^{b)} (30.5)	
1.2.4-Tris-phenyläthynyl- 3.5.6-tris-hydroxymethyl-benzol (VII) ^{c,d)}	288 ^{b)} (50.2)	303 (67.0)	330 (43.0)		352 ^{b)} (31.6)	
1.2.4-Tris-phenyläthynyl- 3.5.6-triphenyl-benzol (IV) ^{e)}	296 ^{b)} (48.5)	315 (79.0)	343 (44.4)	350 (43.7)	367 (46.0)	

a) In Cyclohexan, b) Schlichter, c) in Äthanol, d) noch zusätzliche Schultern bei m μ ($\epsilon \times 10^{-3}$): VII 225 (32.5) und 270 (21.8); VIII 220 (35.0), 260 (32.2) und 280 (62.2); IX 220 (33.4) und 270 (28.0), e) in Chloroform.

Die intensive Absorptionsbande in den IR-Spektren bei 687/cm mit einer Schulter bei 698/cm zeigt¹⁵⁾, daß in diesen Trimerisationsprodukten hauptsächlich Phenyläthynyl-Substituenten als Endgruppen vorliegen.

Ca. 5 g *Diacetylen*¹⁹⁾ wurde im Laufe von 1½ Stdn. in eine siedende Lösung von 0.85 g (entspr. 2.5 Mol-%) $Co_2(CO)_8$ in 50 ccm Dioxan eingeleitet; dabei fielen 3.5 g (ca. 60%) braune, unlösliche Verbindungen aus, die beim Erhitzen verbrannten, ohne zu schmelzen.

Ähnliche polymere Trimerisationsprodukte wurden auch bei 12stdg. Erhitzen von 1 g *Diacetylen* mit 0.4 g $Ni(CO)_3P(C_6H_5)_3$ und 15 ccm Petroläther im Bombenrohr auf 70° erhalten. Ausb. 0.62 g (ca. 60%).

1 g *1.3.5-Triäthynyl-benzol* ergab beim 1½stdg. Erhitzen mit 0.15 g (entspr. 5 Mol-%) $[Co(CO)_4]_2Hg$ in 25 ccm siedendem n-Heptan 0.7 g eines hellbraunen, voluminösen Niederschlags, der bis 400° nicht schmolz und in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich war.

Das in den Trimerisationsprodukten enthaltene Kobalt bzw. Nickel konnte durch Erhitzen mit HCl/Aceton oder HCl/Benzol größtenteils entfernt werden.

Die IR-Spektren der Polymeren aus *Diacetylen* sind sehr ähnlich mit denen der unlöslichen Reaktionsprodukte der Trimerisation von *1.3.5-Triäthynyl-benzol* und zeigen, daß es sich um polymere Produkte aus vernetzten Benzolringen mit freien Äthynylgruppen handelt: $\nu \equiv CH$ 3300–3280/cm; $\nu C=C$ 1610–1590/cm; γCH 885–833/cm.

Komplex-Verbindungen

$[Co_2(CO)_6]_2(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)$: 3.42 g $Co_2(CO)_8$ wurden mit 2.02 g *Diphenylbutadiin* (Molverh. 1:1) in 100 ccm Petroläther 1 Stde. bei Raumtemperatur stehengelassen und die filtrierte Reaktionslösung an Al_2O_3 chromatographiert. Aus der Petroläther-Phase isolierte man 1.5 g (39%, bez. auf Kobaltcarbonyl) $[Co_2(CO)_6]_2(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)$. Aus Petroläther schwarzgrüne Prismen, die sich bei 117–120° zersetzten, ohne zu schmelzen.

$C_{28}H_{10}Co_4O_{12}$ (774.1) Ber. C 43.44 H 1.31 O 24.80 Gef. C 43.55 H 1.34 O 24.75

$Co_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)$: 3.42 g $Co_2(CO)_8$ und 10.1 g *Diphenylbutadiin* (Molverh. 1:5) wurden wie oben umgesetzt und die rote Reaktionslösung i. Vak. (20°) eingengt. Im Laufe mehrerer Tage kristallisierten 7.5 g $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$ aus. Die bei 20° i. Vak. zur Trockene gebrachte Mutterlauge ergab aus Äthanol 0.6 g *1.2.4-Tris-phenyläthynyl-3.5.6-triphenylbenzol* (IV), das mit wenig $[Co_2(CO)_6]_2(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)$ verunreinigt war. Beim Abkühlen auf –60° kristallisierten dann 2.2 g (45%, bez. auf $Co_2(CO)_8$) dunkelrote Prismen von $Co_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)$ aus. Schmp. 57–59° (aus Äthanol bei 0°).

$C_{22}H_{10}Co_2O_6$ (488.2) Ber. C 54.12 H 2.07 O 19.66 Gef. C 53.84 H 2.12 O 19.60

1.3.5-Tris-[dikobalthexacarbonyl-äthynyl]-benzol: 1 g *1.3.5-Triäthynyl-benzol* reagierte mit 6.8 g $Co_2(CO)_8$ (Molverh. 1:3) in 70 ccm Petroläther bei 20° unter heftiger CO-Entwicklung. Die violette Lösung wurde nach 30 Min. an Al_2O_3 chromatographiert. Benzol eluierte 2.7 g (40%) $[Co_2(CO)_6]_3C_{12}H_6$. Schwarzrote Blättchen aus Benzol/Petroläther, die sich bei 127 bis 128° zersetzten.

$C_{30}H_6Co_6O_{18}$ (1008.0) Ber. C 35.74 H 0.60 Co 35.09 O 28.57
Gef. C 35.65 H 0.70 Co 34.96 O 28.81

1.2.4-Tris-[dikobalthexacarbonyl-äthynyl]-benzol wurde entsprechend aus 0.07 g *1.2.4-Triäthynyl-benzol* und 0.5 g $Co_2(CO)_8$ erhalten. Ausb. 0.28 g (60%). Aus Benzol/Petroläther schwarzrote Nadeln, die sich, ohne zu schmelzen, bei 120–130° zersetzten.

$C_{30}H_6Co_6O_{18}$ (1008.0) Ber. C 35.74 H 0.60 O 28.57 Gef. C 35.88 H 0.79 O 28.49

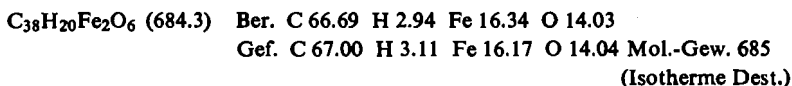
¹⁹⁾ W. REPPE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 596, 79 [1955].

Reaktion von $Fe_3(CO)_{12}$ mit Diphenylbutadiin: 15 g $Fe_3(CO)_{12}$ und 18 g $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C : C \cdot C_6H_5$ (Molverh. 1 : 3) wurden unter Stickstoff in 300 ccm Petroläther (80–100°) 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Bei der Chromatographie der roten Reaktionslösung und des in Benzol gelösten Niederschlages wurden vom neutralen Al_2O_3 eluiert: $Fe(CO)_5$ und ca. 1 g Diphenylbutadiin (mit Petroläther/Benzol), 4,6 g (15%) $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ (mit Benzol), 5,0 g (15,5%) $Fe_2(CO)_7(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ (mit Benzol/Äther) und 0,7 g (2,7%) $Fe(CO)_4(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ (mit Äther bzw. Äthylacetat).

Reaktion von $Fe_2(CO)_9$ mit Diphenylbutadiin: Man ließ 16,4 g $Fe_2(CO)_9$ und 15,2 g $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C : C \cdot C_6H_5$ (Molverh. 3 : 5) in 300 ccm Benzol/Petroläther (1 : 1) unter Stickstoff und Rühren bei 40–45° 1 Stde. reagieren. Die Chromatographie an Al_2O_3 ergab: $Fe(CO)_5$, 4,0 g Diphenylbutadiin, 1,45 g (5,7%) $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$, 2,8 g (10,5%) $Fe_2(CO)_7(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ und 1,35 g (6,3%) $Fe(CO)_4(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$.

Reaktion von $Fe(CO)_5$ mit Diphenylbutadiin: In einem 0,5-l-Autoklaven wurden 15 ccm $Fe(CO)_5$ und 10 g $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C : C \cdot C_6H_5$ in 150 ccm Petroläther (80–100°) 20 Stdn. auf 150° erhitzt. Die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an Al_2O_3 ergab: 0,3 g (3%) 1,3,5-Tris-phenyläthynyl-2,4,6-triphenyl-benzol (III), 2,4 g (14%) $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$, 1,8 g (10%) $Fe_2(CO)_7(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ und 0,85 g (6%) $Fe(CO)_4(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$.

Von $Fe_2(CO)_6(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Petroläther drei gelb- bis orange-farbene Stellungsisomere isoliert. Die Hauptmenge waren gelbe Nadeln vom Schmp. 180–182° (Zers.).



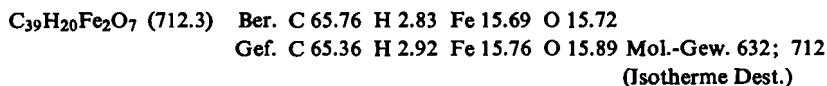
IR-Spektren (KBr): $C \equiv O$

Schmp. 180–182° (Zers.): 2075, 2049, 2004 und 1946/cm

Schmp. 195–200° (Zers.): 2075, 2041, 2004 und 1927/cm

Schmp. 225–226° (Zers.): 2075, 2049, 2004 und 1946/cm

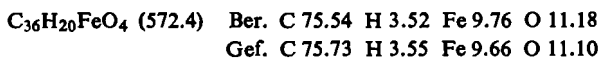
$Fe_2(CO)_7(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ kristallisierte aus Benzol/Petroläther in dunkelroten Prismen, die sich bei 185–195° zersetzen, ohne zu schmelzen.



IR-Spektrum (KBr): $C \equiv C$ 2183; $C \equiv O$ 2088, 2062 und 2024; $C=O$ 1672/cm.

Da die IR-Spektren verschiedener Kristallfraktionen im Gebiet von 1200–750/cm kleine Unterschiede aufweisen, existieren von $Fe_2(CO)_7(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ sicherlich auch mehrere Isomere.

Von $Fe(CO)_4(C_6H_5C_2C_2C_6H_5)_2$ wurden aus Benzol/Petroläther drei stellungsisomere Verbindungen erhalten, deren IR-Spektren sich im Gebiet von 1500–650/cm deutlich unterscheiden: Gelbbraune, feinkristalline Substanz, die sich bei ca. 200° zersetzte; hellbraune Kristalle vom Schmp. 195° (Zers.) und orangegelbe, flache Prismen vom Schmp. 170–175° (Zers.), die zur Analyse verwendet wurden.



IR-Spektrum (KBr): $C \equiv C$ 2222; $C \equiv O$ 2083, 2028 und 2008; $C=O$ 1645/cm.