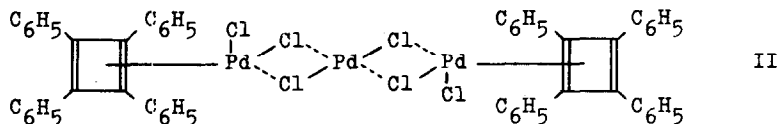




bei Raumtemperatur stehen, so kann man nach einigen Tagen 89 % d.Th. II und ca 0.1 g Hexaphenylbenzol abfiltrieren. Die neue Verbindung kristallisiert in rotbraunen, flachen Prismen und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich. Nur in Methylenchlorid oder Chloroform besteht geringe Löslichkeit, die durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhöht werden kann, z.B. beträgt sie in Chloroform/Chlorwasserstoff bei 20° etwa 0.2g/100 ccm. Die Substanz beginnt sich beim Erhitzen ab 280° dunkel zu färben und schmilzt bei 305 - 307° unter Zersetzung. Das UV-Spektrum in Methylenchlorid zeigt Absorptionsmaxima bei 245 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.72), 323 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.81) und 392 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.50).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>40</sup>Pd<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>)<sub>n</sub> Ber. C 53.99 H 3.23 Pd 25.69 Cl 17.08  
Gef. C 53.60 H 3.21 Pd 25.73 Cl 17.52

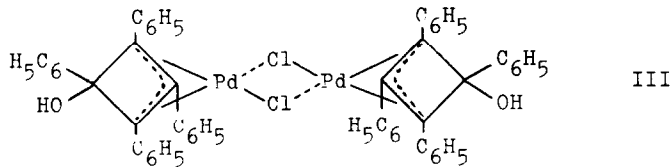


Folgende Gründe führen zur Aufstellung der Formel II: Das IR-Spektrum ist zum Verwechseln ähnlich dem von Teträphenylcyclobutadien-Nickelbromid<sup>2)</sup>. Die UV-Absorptionsbande bei 323 m $\mu$  ist für tetrasubstituierte Cyclobutadienderivate charakteristisch<sup>3)</sup>. Die thermische Zersetzung von II im Einschlußrohr bei 240° liefert wie die von I das 1.4-Dichlor-1.2.3.4-teträphenylbutadien<sup>2)</sup> und Teträphenylfuran, die Hydrierung von II mit Natriumborant führt wie bei I zum

3) H.P.Fritz, Z.Naturforsch. 16b, 415 (1961)

1.2.3.4-Tetraphenylbutadien <sup>4)</sup>, die Oxydation mit Salpetersäure liefert cis-Dibenzoylstilben <sup>4)</sup>.

Bei den nahen Beziehungen zwischen II und I war es nahelegend, Versuche zur Überführung von II in I durchzuführen. Von der Tatsache ausgehend, daß II gegenüber I einen Überschuß an PdCl<sub>2</sub> enthält, haben wir untersucht, ob beim Erwärmen von II mit Diphenylacetylen in Chloroform/Chlorwasserstoff die Verbindung I entsteht. Aus der Lösung kristallisiert jedoch II unverändert wieder aus. Der gesuchte Übergang gelingt aber, wenn man II in Dimethylformamid löst und konz. Salzsäure zufügt. Der ausfallende rote Niederschlag besteht aus kristallisiertem I (Ausbeute 100%, das restliche PdCl<sub>2</sub> bleibt im Dimethylformamid gelöst). Gibt man zur Lösung von II oder I in Dimethylformamid Wasser statt konz. Salzsäure, so fällt die gelbe, kristallisierte Verbindung III aus, die vor kurzem auch aus I und Natriumacetat in Tetrahydrofuran/Wasser erhalten worden ist <sup>4)</sup>.



Diese Versuche beweisen, daß es sich bei der Substanz II nicht um ein Gemisch oder eine sehr lockere Additionsverbindung von I und PdCl<sub>2</sub> handeln kann. Die Kette der drei anein-

4) L.M.Vallarino und G.Santarella, Gazz.chim.ital. 94, 252 (1964)

andergereichten  $\text{PdCl}_2$ -Molekeln in II bedarf eines relativ starken Koordinationspartners, nämlich des Dimethylformamids, um aufgebrochen zu werden.

Vor kurzem sind auch  $\pi$ -Allylkomplexe des Palladiums mit drei aneinandergereichten Pd-Halogenid-Molekeln beschrieben worden <sup>5)</sup>.

Stärkere Komplexbildner für  $\text{PdCl}_2$ , z.B. Pyridin, zerlegen sowohl II als auch I total. Die Verbindungen lösen sich zunächst in Pyridin, dann beginnt die Abscheidung des gelben, kristallisierten Bis-pyridin-palladiumchlorids  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PdCl}_2$  (Schmp.  $286^\circ$  (Zers.)). Aus dem Filtrat werden nach Behandlung mit Äthanol Tetraphenylfuran und 2.5-Dihydro-2.5-diäthoxy-2.3.4.5-tetraphenylfuran als Autoxydationsprodukte des intermediär gebildeten Triplettzustandes des Tetraphenylcyclobutadiens <sup>6)</sup> gebildet. Auch in Dimethylsulfoxyd lösen sich II und I; aus den Lösungen fällt nach einiger Zeit cis-Dibenzoylstilben <sup>6)</sup> aus.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für eine Sachbeihilfe.

---

5) I.I.Moiseev, M.N.Vargaftik und J.K.Syrkin, Izv.Akad.SSSR 1964, 775

6) H.H.Freedman, J.Amer.chem.Soc. 83, 2195 (1961)