

Präorganisierte Bis-ethine: Molekulare π -Pinzetten?

Fritz Vögtle^{*a}, Thomas Papkalla^a, Herbert Koch^a und Martin Nieger^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1,

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 26. Oktober 1989

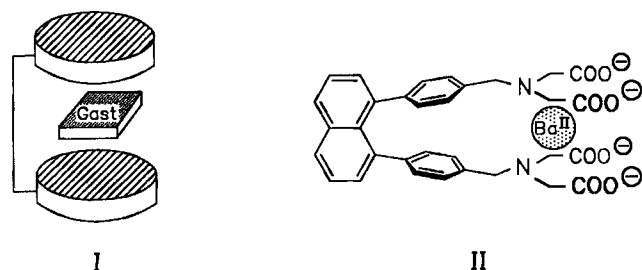
Key Words: Bond formation, C–C / Iron complexes / Macrocycles / Molecular tweezers / Naphthalenophane

Preorganized Bis-ethynes: Molecular π -Tweezers?

1,8-Bis[(arylethynylphenyl)naphthalenes of type **V** (e. g. **10**, **11**) and 1,8-bis[(arylethynylphenyl)naphthalenes (**6**, **6a**, **7**, **7a**) were synthesized for the first time. In contrast to the known 1,8-bis(arylethynyl)naphthalenes **VI** their „stereologs“ **10** and **11** are thermally stabile. Yet they react with pentacarbonyliron to yield dinuclear transition metal complexes of the type **12**, **13**, i. e. a strained cyclophane macrocycle is formed by C–C bond formation. The X-ray analysis of the di-*tert*-butyl com-

pound **11** shows that the *peri* substituents diverge, but with increasing distance from the naphthalene skeleton one of the arylethynyl units is bent to the opposite direction (Figure 2). The question whether the new molecular skeleton **V** can be viewed as molecular tweezers is discussed: as the hydrocarbons react irreversibly with transition metal carbonyls, they may rather be taken as „tweezers for single use“.

Der Begriff „molekulare Pinzette“¹⁾ wurde von Whitlock 1978 für Wirtverbindungen¹⁾ des Typs **I** eingeführt, die mehr oder weniger fixiert und konvergent zueinander angebrachte Donorfunktionen aufweisen (im Sinne Sandwich-artiger Stapelung von Heterocyclen-Einheiten wie Coffein), zwischen die flache Gastmoleküle eingelagert werden²⁾. Nachteilig an diesen Wirtmolekülen war die freie Drehbarkeit und die daraus folgende mangelnde Präorganisation der beiden Acceptor-Platten.



Die von Vögtle et al. 1981 beschriebenen 4,4'-funktionalisierten *peri*-Diarylnaphthaline **II** sehen vom Molekülbau her wegen ihrer starr gabelförmigen Präorganisation eher wie Pinzetten aus, und die funktionellen Gruppen (Oxaessigsäure- bzw. Iminodiessigsäure-Reste) wirken bei der Komplexierung größerer Kationen (Ba^{2+}) sowohl kooperativ als auch ionenselektiv³⁾. Auch hier waren jedoch die funktionellen Gruppen nicht optimal starr und streng konvergent (colinear) „nach innen“ gerichtet, wie es in Abb. 1 für den optimalen Fall einer molekularen Pinzette gezeigt ist.

Irie und Kato beschrieben erstmals „photosensible molekulare Pinzetten“, die auf der Kationbindung durch zwei kooperativ wirksame Podanden beruhen, welche an einem

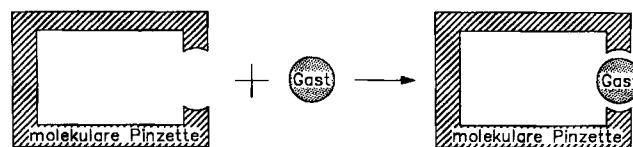
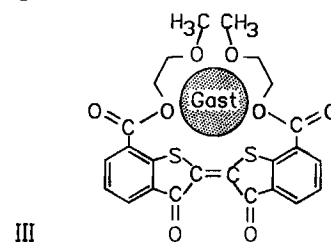


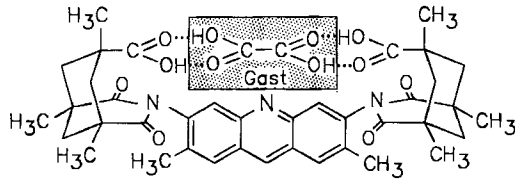
Abb. 1. Schema einer molekularen Pinzette und ihrer Wechselwirkung (Komplexierung) mit einem Gastteilchen

(photoschaltbaren) Thioindigo-Gerüst angebracht waren (vgl. **III**)⁴⁾. Auch hier ließ wegen der konformativen Flexibilität der Podand-Seitenketten die Präorganisation zu wünschen übrig.



1985 gelang es Rebek⁵⁾, die ersten optimalen, hocheffizienten molekularen Pinzetten **IV** mit ideal konvergenten funktionellen Gruppen zu synthetisieren, die dementsprechend hochselektive Wirteigenschaften aufweisen. Als Rezeptorstellen fungierten dabei die Carboxygruppen der Kempfchen Trisäure⁶⁾. In der Zwischenzeit wurden zahlreiche weitere molekulare Pinzetten synthetisiert, deren funktionelle Gruppen (CO_2H , NH_2 usw.) jeweils Gastsubstanzen mit komplementären Funktionen binden⁷⁾.

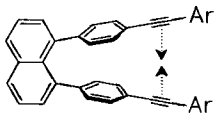
Auch einige der von Shinkai⁸⁾ als „molekulare Schalter“ beschriebenen Azobenzol-verbrückten Kronenverbindungen¹⁾ können – im weiteren Sinne – zu den molekularen



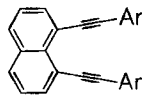
IV

Pinzetten gerechnet werden. Im weitesten Sinne wären auch einige mit Endgruppen versehene offenkettige Polyether (Podanden) dazu zu zählen, die zwar als freie Liganden konformativ recht flexibel sind, deren Donor-Endgruppen aber ein Kation kooperativ und selektiv zu binden vermögen^{1,9)}.

Unser Ziel war es, solche molekularen Pinzetten des Typs V zu synthetisieren, die a) als freie Liganden bereits pinzetenartig aussehen und b) als Rezeptorstellen konvergent angebrachte und kooperativ wirksame π -Elektronen besitzen, mit denen beispielsweise Übergangsmetall-Kationen komplexiert werden können („molekulare π -Pinzette“; vgl. Pfeile in Formel V)¹⁰⁾.

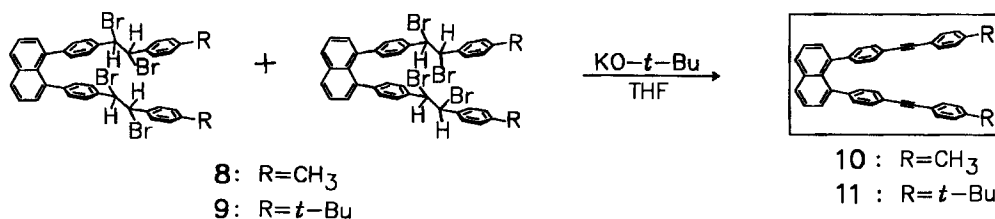
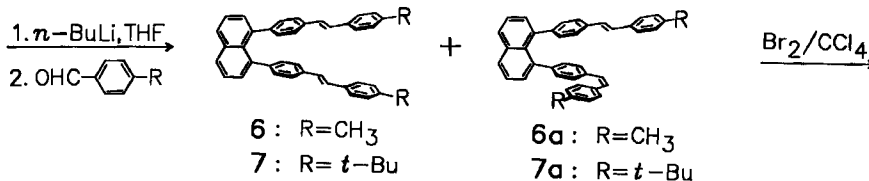
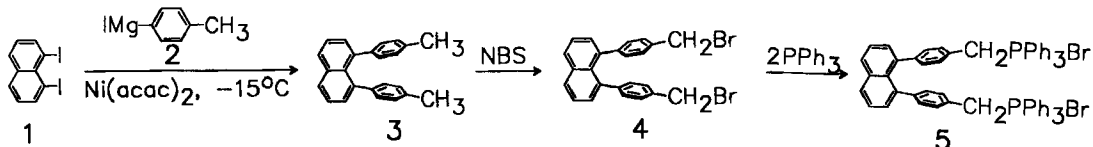


V



VI

Als geeignet erschienen uns hierzu 1,8-Bis[(phenylethynyl)phenyl]- und -[(phenylethynyl)phenyl]-substituierte Naphthaline der Typen 10, 11, 6 und 7 (s. u.), da in diesen Systemen eine starre Orientierung (Präorganisation) der Dreifach- bzw. Doppelbindungen vorliegt, so daß eine kooperative Koordination (Komplexierung) von Kationen erfolgreich sein sollte.



Für die Synthese dieses Molekülskeletts lagen zum einen bereits Erfahrungen vor³⁾, zum anderen unterscheiden sich Wirtverbindungen vom Typ V von den von Staab und Ipaktschi¹¹⁾ synthetisierten 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen VI insofern, als die Dreifachbindungen von VI einerseits für die Gastaufnahme räumlich zu nahe beieinander liegen, andererseits in Gegenwart von Übergangsmetallen (z. B. Hg²⁺) intramolekulare Umlagerungen eintreten¹¹⁾.

Durch Anwendung des „Stereologie-Konzepts“³⁾ auf das Gerüst VI¹¹⁾ gelangten wir auf dem Papier zu Molekülen des Typs V, die nicht nur die gewünschte starre pinzetenartige Gestalt haben, sondern bei denen wegen der eingeschobenen *para*-Phenylen-Einheiten eine intramolekulare Umlagerung z. B. mit AgBF₄, erschwert sein sollte, so daß eine Komplexierung mit Übergangsmetall-Kationen auch wegen des größeren räumlichen Abstands der Dreifachbindungen möglich erschien. Hinzu kommt, daß eine reversible Kationbindung im stereologen Molekülgerüst V weniger zu klassischen niedriggliedrigen Metalla-Ringen¹²⁾ führen dürfte als das Gerüst VI.

Die Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppen in 10, 11 wurden zur Löslichkeitssteigerung eingeführt und dienten zugleich als günstige NMR-Sonden.

1. Synthesen

Bei den Versuchen zur Synthese von 1,8-Bis[(phenylethynyl)phenyl]-substituierten Naphthalinen zeigte sich im Rahmen dieser Arbeit, daß eine Aryl-Aryl-Kupplung von 1,8-Diodonaphthalin (1) und der Grignard-Verbindung des 4-Bromtolans unter Nickel(II)-acetylacetonat-Katalyse nicht wie erhofft einen allgemeinen synthetischen Zugang zu der Substanzklasse der 1,8-Bis[4-(arylethynyl)phenyl]naphthaline (V) darstellt. Die Grignard-Verbindung greift in Ge-

genwart von Nickel(II)-acetylacetonat die nicht aktivierte Dreifachbindung im Zielmolekül nucleophil an^{13a)}.

Dagegen war der stufenweise Aufbau des Kohlenwasserstoff-Grundgerüsts ausgehend von 1,8-Diiodnaphthalin (**1**) und 4-Iodtoluol erfolgreich.

Durch eine Nickel-katalysierte Aryl-Aryl-Kupplung von **1** mit 4-Methylphenylmagnesiumiodid (**2**) erhält man 1,8-Ditolyl-naphthalin (**3**)¹⁴⁾, das durch doppelte NBS-Bromierung in das Dibromid **4**¹⁵⁾ übergeführt wird. Umsetzung mit Triphenylphosphan zum Bis(phosphonium)bromid **5** und anschließende Wittig-Reaktion mit dem entsprechenden Aldehyd ergibt die Stilbene **6**, **6a** bzw. **7**, **7a**. Im Falle von R = CH₃ konnten die beiden (*E,E*)- und (*E,Z*)-Isomere getrennt werden. Bromierung der Isomergemische **6**, **6a** bzw. **7**, **7a** und anschließende Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran führt zu den Bis(ethin)-Zielmolekülen **10** bzw. **11**. Die beiden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich drastisch in ihrem Löslichkeitsverhalten: Während **10** in den gängigen Lösungsmitteln schwerlöslich ist, löst sich der Di-*tert*-butyl-substituierte Kohlenwasserstoff **11** gut.

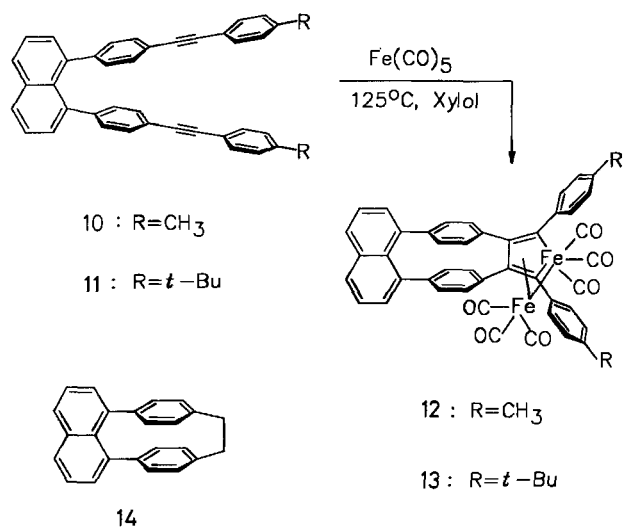
2. Reaktionen der 1,8-Bis[4-(arylethynyl)phenyl]naphthaline **10** und **11**

Thermische Isomerisierung: Eine Isomerisierung von **10** findet bis 139°C nicht statt; bei höheren Temperaturen erhält man nicht identifizierbare Produkte.

Photochemische Isomerisierung: Wird **10** in Cyclohexan 12 Stunden bestrahlt (Philips HPK 125, ohne Kühlung der bestrahlten Lösung), so erhält man ein Gemisch schwerlöslicher Produkte, die schwer verdampfbar sind, so daß keine massenspektrometrische Untersuchung erfolgen konnte.

Wird **11** in Toluol acht Stunden unter Kühlung der Reaktionslösung bestrahlt (Philips HPK 125), so erhält man ebenfalls ein Produktgemisch, in dem sich massenspektrometrisch ein Dimeres (*m/z* = 1184) der Ausgangsverbindung nachweisen ließ. Die Reinisolierung und Strukturaufklärung der Bestrahlungsprodukte von **11** ist bisher nicht gelungen.

Reaktion mit Pentacarbonylisen: Da es möglich erschien, durch eine intramolekulare C–C-Verknüpfung in **10** und



11 Derivate des von uns früher erhaltenen gespannten Naphthalino[2]paracyclophans **14**¹⁶⁾ darzustellen, wurden die Verbindungen **10** und **11** mit Pentacarbonylisen umgesetzt. Dabei entstanden die gespannten Verbindungen **12** und **13**, die sich in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser rasch zersetzen. Die Struktur dieser Komplexe ist durch Massen-, ¹H-NMR- und IR-Spektren sichergestellt^{13,17)}.

Versuche zur Komplexierung mit Übergangsmetallen: Bei der Umsetzung von **10** mit Zeise-Salz, K[PtC₂H₄Cl₃], bzw. von **11** mit Ni(acac)₂ und Zeise-Salz konnte keine Komplexbildung beobachtet werden. Auch die Umsetzung von **6** mit PdCl₂, (PhCN)₂PdCl₂ und dem Zeise-Salz ergab keine nachweisbare Komplexierung. Wir führen dies auf die „face-to-face“-Anordnung der Tolan-Einheiten bzw. der Stilben-Einheiten in den Verbindungen **10** und **6** zurück, da eine Ausrichtung der π -MO durch Drehen der Stilben- bzw. Tolan-Einheiten ohne Aufhebung der π -Konjugation in den Stilben- und Tolan-Einheiten nicht möglich ist. Durch die *peri*-Stellung der „Pinzettenarme“ ist ihre Rotation bei Erhaltung der π -Konjugation voneinander abhängig, so daß die räumliche Anordnung der π -MO, die für eine erfolgreiche Komplexbildung notwendig ist, erschwert ist. Dies bedeutet für zukünftige Bemühungen, daß die Doppel- und Dreifachbindungen in einem Molekül nicht so stark sterisch fixiert sein sollten, daß eine Einstellung der für die Komplexierung notwendigen Konformation behindert ist¹⁰⁾.

3. Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **11**

Wie die Röntgen-Kristallstruktur von **11** zeigt (Abb. 2, 3), liegen die beiden Tolan-Einheiten nicht in parallelen Ebenen („face-to-face“) vor; vielmehr sind die *p*-Phenylen-Ringe einer Tolan-Einheit um 104,8° um ihre gemeinsame Achse verdreht.

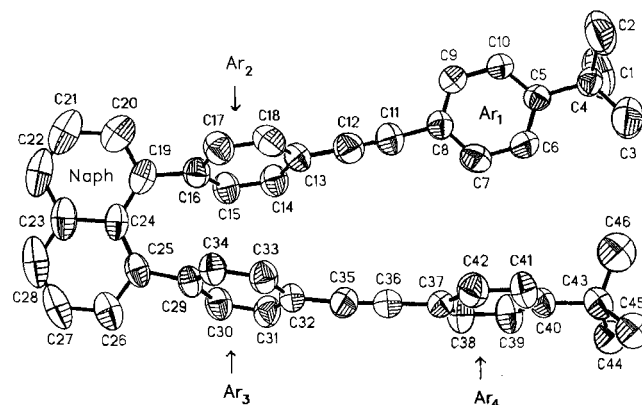
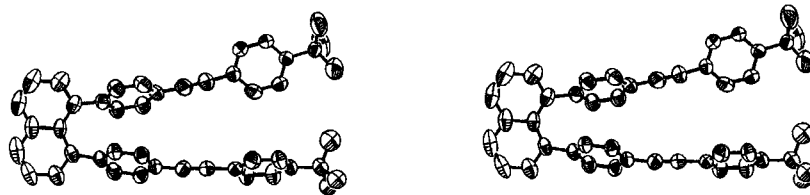


Abb. 2. Röntgen-Kristallstruktur des Bis(ethin)-Kohlenwasserstoffs **11** (mit Numerierung der C-Atome)

Der im Hinblick auf die angestrebten Pinzetteneigenschaften wichtige Abstand zwischen den Schwerpunkten der Dreifachbindungen in **11** ist mit 441 pm (Tab. 2) deutlich größer als in **VI**¹¹⁾.

Schlußfolgerung

Obwohl die neuen phenylogenen Bis(ethine) **VI** von der Molekülarchitektur her betrachtet der länglich starren Pinzette

Abb. 3. Röntgen-Kristallstruktur von **11** (Stereobild)

tenform bisher am nächsten kommen und die Pinzetten-spitzen (Dreifachbindungen) kooperativ mit Übergangsmetall-Ionen wechselwirken, handelt es sich doch wegen der darauffolgenden irreversiblen C–C-Verknüpfung zwischen den Pinzettenspitzen lediglich um „Einmal- bzw. Einweg- π -Pinzetten“. Wünschenswert ist nach wie vor ein reversibler Komplexierungsvorgang im Sinne einer Rückbildung der unversehrten Pinzette. Zwar könnte dem Übergangsmetallkomplex **12** das Eisen durch Komplexbildner oder Oxidation wieder entzogen werden, jedoch wird dabei die ursprüngliche Pinzette nicht regeneriert.

Auf der anderen Seite ist die Ausbildung einer gespannten Einfachbindung zwischen zwei über viele Bindungen getrennten, jedoch räumlich benachbarten C-Atomen interessant und bildet eine neue Möglichkeit für Makrocyclisierungen durch C–C-Verknüpfung via Übergangsmetallcarbonyl-Verbindungen (Phan-Synthese).

Die Ergebnisse regen dazu an, Doppel- und Dreifachbindungen in Zukunft analog starr fixiert und parallel zueinander, jedoch durch größere Abstandhalter in größerem Abstand anzuordnen, wodurch einerseits die C–C-Bindungsknüpfung erschwert wird, andererseits Übergangsmetallkationen mehr Platz in der Ebene zwischen den beiden Doppel- bzw. Dreifachbindungen finden können. Insofern dürfte das hier mitgeteilte Bis[(phenylethynyl)phenyl]naphthalin-System bzw. dürften stärker aufgespreizte („gespacerte“) Kohlenwasserstoffgerüste weiterhin Chancen für echte molekulare π -Pinzetten – und darüber hinaus als optisch schaltbare Systeme – bieten.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien). – MS: MS-30 und MS-50 (A.E.I., Manchester). – $^1\text{H-NMR}$: WH-90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz), WH-400 (400 MHz) (Bruker Physik AG, Karlsruhe). – IR: Unicam-SP-1100-IR-Spektrometer (Pye Unicam, Cambridge). – CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

1,8-Bis(4-methylphenyl)naphthalin (3)¹⁴: In eine ausgeheizte Apparatur werden unter Argon 2.02 g (83 mmol) Magnesium und 1/10 der Lösung von **2** (16.0 g (78.0 mmol) **2** in 100 ml absol. Diethylether gegeben. Die Grignard-Reaktion springt sofort an. Die restliche Lösung von **2** wird innerhalb von 1 h zugetropft und anschließend noch 1 h auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die gelbbraune Grignard-Lösung unter Argon-Gegenstrom durch Glaswolle in einen Präzisionsropftrichter filtriert. Dann tropft man langsam zu einer Lö-

sung von 3.80 g (10.0 mmol) **1** und 40 mg Nickel(II)-acetylacetonat in 100 ml auf -15°C (Kühlbadtemp.) gekühltem (Aceton/Trockeneis) absol. Diethylether/Benzol (1:1) (Braunfärbung). Nach 4 h ist das Zutropfen beendet, und die Lösung wird 2 h bei -10°C (Kühlbadtemp.) gerührt. Man läßt die Lösung in ca. 12 h auf Raumtemp. erwärmen. Nach Hydrolyse mit konz. NH_4Cl -Lösung, Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether, Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen i. Vak. erhält man ein braunes Öl, das nach 1–2 d zu einem gelbbraunen Feststoff erstarrt. Dieser wird auf Kieselgel (0.063–0.100 mm) aufgezogen und mit Petrolether (40–60°C) säulenchromatographisch (Trockensäule, SiO_2 , 0.063–0.1 mm) gereinigt. Die zweite Fraktion enthält das mit Perylen verunreinigte Produkt. Das Perylen wird durch eine Filtersäule (Al_2O_3 S, basisch, Akt.-St. 1, Laufmittel Petrolether 40–60°C) entfernt. Der Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 428 mg (14%), Schmp. 178 bis 179°C (Lit.¹⁴) 53%; 175–177.5°C; R_f 0.26.

1,8-Bis[4-(brommethyl)phenyl]naphthalin (4)¹⁵: Eine Lösung von 1.24 g (4.00 mmol) **3** in 100 ml trockenem CCl_4 wird nach Zugabe von 1.50 g (8.40 mmol) *N*-Bromsuccinimid sowie einer kleinen Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) unter Bestrahlen mit einer 300-W-Tageslichtlampe unter Rückfluß erhitzt. Nach 13 h wird die hellgelbe Reaktionslösung nacheinander mit 10proz. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft, der cremefarbene Rückstand auf Kieselgel (0.063–0.1 mm) aufgezogen und säulenchromatographisch [Trockensäule, SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel Petrolether 40–60°C/ CHCl_3 (2:1, v/v)] gereinigt. Es wird aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 561 mg (30%), Schmp. 214–216°C (Lit.^{9b}) 208–211°C; R_f 0.75. – MS (70 eV): m/z = 466 (M^+ , 40%, ber. 466, ^{79}Br , ^{81}Br). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 δ = 5.3): δ = 4.44 (s, 4H, CH_2Br), 6.97 (s, 8H, Aryl-H), 7.41 (dd, 3J = 7, 4J = 2 Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.58 (dd, 3J = 8 Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.98 (dd, 3J = 8, 4J = 2 Hz, 2H, Naphthyl-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ (466.2) Ber. C 61.83 H 3.89 Gef. C 62.71 H 3.95

1,8-Bis[4-(triphenylphosphoniomethyl)phenyl]naphthalindibromid (5): Eine Lösung von 0.56 g (1.20 mmol) **4** und 0.63 g (2.40 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml trockenem *m*-Xylol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gibt man 15 ml Petrolether (50–70°C) hinzu und erhitzt weitere 15 min unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das ausgefallene Salz abgesaugt und zweimal mit 10 ml kaltem Petrolether (40–60°C) gewaschen. Ausb. 1.09 g (92%), Schmp. 338°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 δ = 5.3): δ = 4.92 (d, J = 18 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{PPh}_3^+$), 6.50 und 6.70 (AA'BB'-System breit, J_{AB} = 8 Hz, 8H, Aryl-H), 7.26–7.97 (m, 36H, Aryl- und Naphthyl-H).

$\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{P}_2$ (990.8) Ber. C 72.74 H 4.88 Gef. C 72.60 H 5.08

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Wittig-Reaktion zu den (E,E)- und (E,Z)-1,8-Bis[4-(2-arylethenyl)phenyl]naphthalinen 6, 6a, 7 und 7a: In einem ausgeheizten Schlenk-Gefäß werden unter Argon 1.00 mmol **5** in 20 ml absol. THF suspendiert und 1.4 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan unter Rühren bei Raum-

temp. zugespritzt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort dunkelrot. Nach 5 min gibt man 2.20 mmol 4-Methyl- bzw. 4-*tert*-Butylbenzaldehyd zu, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung schlagartig von rot über orange nach gelb verändert. Nach 30 min ist die Reaktionslösung fast farblos, und man läßt noch ca. 12 h bei Raumtemp. rühren. Nach Zugabe von 10 ml Methanol wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt und aus Benzol/Petrolether (40–60°C) umkristallisiert: Ausb. 60 mg **6** bzw. 10 mg **7**. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt, der gelbe Feststoff auf Kieselgel (0.063–0.1 mm) aufgezogen und chromatographiert (SiO₂ 0.063–0.1 mm, Laufmittel Benzol/Petrolether 40–60°C 1:4, v/v). Die beiden Isomere **6** und **6a** lassen sich dabei in analytischen Mengen rein isolieren. Die entsprechenden Produktfraktionen der beiden Isomeren werden i. Vak. eingedampft und jeweils aus Benzol/Petrolether (50–70°C) umkristallisiert. Der Rest der Produktfraktion liegt als Isomerenmisch vor, das ohne weitere Trennung in die beiden Isomere für die nächste Reaktion eingesetzt wird; Gesamtausb. an **6** und **6a**: 200 mg (39%), an **7** und **7a**: 286 mg (48%).

(*E,E*)-1,8-Bis{4-[2-(4-methylphenyl)ethenyl]phenyl}naphthalin (**6**): Schmp. 268–269°C, R_f 0.29. – MS (70 eV): $m/z = 512.2496$ (M^+ , 100%, ber. 512.2504). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂ $\delta = 5.3$): $\delta = 2.30$ (s, 6H, CH₃), 6.88 (s, 4H, Olefin-H), 6.90 und 7.05 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 7$ Hz, 8H, Aryl-H), 6.98 und 7.20 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 7$ Hz, 8H, Aryl-H), 7.43 (dd, $^3J = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.56 (dd, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.95 (dd, $^3J = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 515$ cm⁻¹ (w), 560 (m), 620 (w), 780 (s), 830 (s), 975 (m), 1030 (w), 1060 (w), 1100 (w), 1120 (m), 1200 (w), 1265 (w), 1375 (w), 1520 (m), 2890 (w), 2960 (w), 3060 (w). – UV (Dioxan) [nm]: $\lambda_{max}(\epsilon) = 212$ (38144), 235 (27917), 323 (39250).

C₄₀H₃₂ (512.7) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 92.57 H 6.12

(*E,Z*)-1,8-Bis{4-[2-(4-methylphenyl)ethenyl]phenyl}naphthalin (**6a**): Schmp. 165–168°C, $R_f = 0.37$. – MS (70 eV): $m/z = 512.2510$ (M^+ , 100%, ber. 512.2504). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂ $\delta = 5.3$): $\delta = 2.3$ (s, 3H, CH₃), 2.32 (s, 3H, CH₃), 6.25 [d, $^3J = 12$ Hz, 1H, (Z)-Olefin-H], 6.38 [d, $^3J = 12$ Hz, 1H, (Z)-Olefin-H], 6.6–6.9 (m, 4H, Aryl-H), 6.9–7.0 [m, 4H, Aryl-H, (E)-Olefin-H], 7.1–7.2 (m, 8H, Aryl-H), 7.3–7.45 (m, 4H, Aryl- und Naphthyl-H), 7.5–7.6 (m, 2H, Naphthyl-H), 7.9–7.95 (m, 2H, Naphthyl-H). – ¹³C-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 142.89$ (C), 142.44 (C), 140.57 (C), 140.46 (C), 137.84 (C), 137.27 (C), 135.96 (C), 135.44 (C), 135.08 (C), 135.02 (C), 134.90 (C), 131.2 (CH), 131.13 (CH), 130.48 (2 CH), 129.85 (2 CH), 129.69 (2 CH), 129.58 (CH), 129.55 (C), 129.51 (CH), 129.17 (2 CH), 128.96 (2 CH), 128.83 (CH), 128.80 (CH), 128.39 (CH), 128.13 (2 CH), 127.72 (CH), 126.61 (2 CH), 125.63 (2 CH), 125.57 (2 CH). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 500$ cm⁻¹ (w), 525 (w), 535 (w), 550 (m), 560 (m), 575 (m), 620 (m), 785 (s), 810 (m), 830 (m), 890 (m), 980 (m), 1030 (w), 1060 (w), 1125 (m), 1200 (m), 1370 (m), 1520 (s), 1620 (w), 2890 (w), 2960 (w), 3060 (m). – UV (Dioxan) [nm]: $\lambda_{max}(\epsilon) = 209$ (61984), 235 (sh) (45576), 325 (38588).

(*E,E*)-Bis{4-[2-(4-*tert*-butylphenyl)ethenyl]phenyl}naphthalin (**7**): Schmp. 247–248°C, R_f 0.33. – MS (70 eV): $m/z = 596.3428$ (M^+ , ber. 596.3443). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS_{int}): $\delta = 1.29$ (s, 18H, *tert*-Bu), 6.9 (s, 4H, Olefin-H), 6.91 und 7.24 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 7$ Hz, 8H, Aryl-H), 7.06 und 7.30 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 7$ Hz, 8H, Aryl-H), 7.44 (dd, $^3J = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.56 (dd, $^3J = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.95 (dd, $^3J = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 575$ cm⁻¹ (s), 620 (w), 790 (s), 840 (s), 980 (s), 1035 (w), 1130 (m), 1200 (w), 1280 (w), 1375 (m), 1420 (w), 1475 (w), 1525 (m), 2910 (w), 3000 (s), 3080 (w).

C₄₆H₄₄ (596.3) Ber. C 92.57 H 7.43 Gef. C 91.01 H 7.30

1,8-Bis{4-[1,2-dibrom-2-(4-methylphenyl)ethyl]phenyl}naphthalin (**8**) und 1,8-Bis{4-[1,2-dibrom-2-(4-*tert*-butylphenyl)ethyl]phenyl}naphthalin (**9**): 140 mg (0.27 mmol) des Isomerenmisches **6/6a** [311 mg (0.54 mmol) **7/7a**] werden in 15 ml [30 ml] trockenem CCl₄ suspendiert. Man löst 0.1 ml Brom in 10 ml trockenem CCl₄ überführt von dieser Lösung 3.5 ml (enthält ca. 0.69 mmol Brom) [6.7 ml für **7/7a**] in einen 10-ml-Tropftrichter und tropft diese Lösung langsam bei Raumtemp. unter Lichtausschluß zur Suspension. Nach 24stdg. Rühren unter Lichtausschluß werden überschüssiges Brom und Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der hellgelbe Rückstand wird aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält ein farbloses Pulver, bei dem es sich offenbar wegen des relativ weiten Schmp.-Intervalls um ein *erythro*- und *threo*-Gemisch von **8** bzw. **9** handelt.

8: Ausb. 91 mg (41%), Schmp. 198–205°C. – MS (70 eV): $m/z = 832$ (M^+ , ⁷⁹Br₂, ⁸¹Br₂). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂ $\delta = 5.3$): $\delta = 2.35$ (s, 6H, CH₃), 5.45 (d, $J = 4$ Hz, 2H, CHBrCHBr), 5.54 (s, 2H, CHBrCHBr), 6.75–7.05 (breit m, 4H, Aryl-H), 7.15–7.40 (m, 12H, Aryl-H), 7.43 (dd, $^3J = 7$, $^4J = 2$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.56 (dd, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.98 (dd, $^3J = 7$, $^4J = 2$ Hz, 2H, Naphthyl-H).

C₄₀H₃₂Br₄ (832.3) Ber. C 57.72 H 3.88 Gef. C 56.71 H 3.88

9: Ausb. 227 mg (47%), Schmp. 239–242°C. – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS_{int}): $\delta = 1.32$ (s, 18H, *tert*-Bu), 5.46 (d, $J = 4$ Hz, 2H, CHBrCHBr), 5.54 (s, 2H, CHBrCHBr), 6.75–7.0 (m, 4H, Aryl-H), 7.16–7.4 (m, 12H, Aryl-H), 7.44 (dd, $^3J = 7$, $^4J = 2$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.56 (dd, $^3J = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.99 (dd, $^3J = 7$, $^4J = 2$ Hz, 2H, Naphthyl-H).

1,8-Bis{4-[(4-methylphenyl)ethinyl]phenyl}naphthalin (**10**) und 1,8-Bis{4-[(4-*tert*-butylphenyl)ethinyl]phenyl}naphthalin (**11**): 100 mg (0.12 mmol) **8** [296 mg (0.32 mmol) **9**] werden zu einer Suspension aus frisch hergestelltem Kalium-*tert*-butylat (2.50 mmol) in 10 ml [30 ml] absol. THF gegeben. Es wird 5 h unter Rückfluß erhitzt (Braunfärbung). Die Lösung wird in 50 ml Wasser gegeben und mit Ether in einem Leichtphasenperforator extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit Na₂SO₄ und Verdampfen des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand auf Kieselgel (0.063–0.1 mm) aufgezogen und chromatographiert (SiO₂ 0.063 bis 0.1 mm, Laufmittel Cyclohexan/Dichlormethan 3:1, v/v).

10: Ausb. 24 mg (39%), schwerlöslich, Schmp. 273–274°C (THF), R_f 0.33 (DC-rein). – MS (70 eV): $m/z = 508.2184$ (M^+ , 100%, ber. 508.2191). – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂ $\delta = 5.3$): 2.34 (s, 6H, CH₃), 6.95 und 7.12 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8$ Hz, 8H, Aryl-H), 7.03 und 7.28 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8$ Hz, 8H, Aryl-H), 7.43 (dd, $^3J = 7$, $^4J = 2$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.56 (dd, $^3J_{2,3} \approx ^3J_{3,4} = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.97 (dd, $^3J = 7$, $^4J = 2$ Hz, 2H, Naphthyl-H). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 530$ cm⁻¹ (m), 565 (m), 620 (w), 740 (w), 780 (s), 820 (s), 835 (s), 850 (m), 855 (m), 895 (w), 1035 (w), 1120 (w), 1200 (m), 1375 (m), 1530 (s), 2215 (w), 2895 (w), 2960 (w), 3070 (w). – UV (Dioxan) [nm]: $\lambda_{max} = 208, 240, 280, 305$.

11: Ausb. 89 mg (46%), Schmp. 289–290°C (Aceton), R_f 0.52 (DC-rein). – MS (70 eV): $m/z = 592.3129$ (M^+ , 100%, ber. 592.3130)^{18a)}. – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS_{int}): $\delta = 1.30$ (s, 18H, *tert*-Bu), 6.95 und 7.28 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8$ Hz, 8H, Aryl-H), 7.14 und 7.38 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8$ Hz, 8H, Aryl-H), 7.43 (dd, $^3J = 7$, $^4J = 2$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.58 (dd, $^3J = 7$ Hz, 2H, Naphthyl-H), 7.98 (dd, $^3J = 7$, $^4J = 2$ Hz, 2H, Naphthyl-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 31.28$ (6 CH), 35.00 (C), 89.16 (2 C), 89.54 (2 C), 120.62 (2 C), 121.2 (2 C), 125.64 (2 CH), 125.66 (4 CH), 129.22 (2 CH), 129.34 (C), 130.18 (4 CH), 130.80 (4 CH), 131.27 (2 CH), 131.61 (4 CH), 135.86 (C), 139.94 (2 C), 143.37 (2 C), 151.80 (2 C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 565$ cm⁻¹ (s), 620 (w), 785 (s), 835 (s), 845 (s), 985 (w), 1030 (w), 1120 (m), 1200 (w), 1270

(w), 1370 (w), 1410 (w), 1475 (w), 1525 (m), 2900 (w), 3000 (s), 3010 (w). – UV (Dioxan) [nm]: $\lambda_{\max} = 276, 214 \text{ nm}$.

Tricarbonyl[2,4-bis(4-methylphenyl)-3,3,3-tricarbonyl[0](1,4)-benzeno[0](1,8)naphthaleno[0](1,4)benzeno[0](3,4)- η^4 -ferracyclopentadienophan]eisen (**12**) und Tricarbonyl[2,4-bis(4-tert-butylphenyl)-3,3,3-tricarbonyl[0](1,4)benzeno[0](1,8)naphthaleno[0](1,4)benzeno[0](3,4)- η^4 -ferracyclopentadienophan]eisen (**13**): In einer ausgeheizten Apparatur wird unter Argon eine Lösung von 11.0 mg (0.02 mmol) **10** [35.6 mg (0.06 mmol) **11**] und 1 ml [3 ml] Pentacarbonylisen in 5 ml [18 ml] entgastem und absol. *m*-Xylol 1 h bei 125 °C (Ölbadtemp.) erhitzt. Danach werden Lösungsmittel und überschüssiges Pentacarbonylisen im Ölpumpenvak. absublimiert, der dunkelbraune Rückstand wird mit absol. CCl_4 aufgenommen, die Lösung im Ölpumpenvak. eingeengt und der Rückstand chromatographisch (an 1.5 g Al_2O_3 neutral, Akt.-St. 1, Laufmittel CCl_4) getrennt. Die gelbe Produktfraktion wird eingeengt und nochmals chromatographisch (an 900 mg SiO_2 , 0.04–0.063 mm, Laufmittel CCl_4) gereinigt. Nach Absublimieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. bleibt ein gelber Feststoff zurück.

12: Ausb. ^{18b} 7.7 mg (49%), Schmp. > 340 °C (laut Thermodifferentialmessung¹⁹), ab 190 °C Braunfärbung). – MS²⁰: $m/z = 760$ [$\text{M}^+ - \text{CO}$, 10%, ber. 788 (M^+)]. – ¹H-NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , $\delta = 5.3$): $\delta = 2.25$ (s, 6H, CH_3), 6.55 und 6.63 (AA'BB'-System, $J_{\text{AB}} = 8.5 \text{ Hz}$, 4H, Aryl-H), 6.75 (dd, $J_{\text{AB}} = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, Aryl-H), 7.00–7.20 (m, 10H, Aryl-H), 7.55 (m, 4H, Aryl- und Naphthyl-H), 7.95 (dd, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 2H, Naphthyl-H). – IR (KBr)²⁰: $\tilde{\nu} = 525 \text{ cm}^{-1}$ (w), 590 (m), 610 (w), 630 (m), 650 (w), 680 (w), 740 (m), 785 (m), 825 (m), 1030 (m), 1200 (w), 1270 (w), 1515 (w), 1919 (s, CO), 1983 (s, CO), 1999 (s; CO), 2025 (s, CO), 2066 (s, CO), 2900 (w), 2960 (w), 3060 (w).

13: Ausb. ^{18b} 29.5 mg (56%), Schmp. > 300 °C (Zers.). – MS (70 eV): $m/z = 872$ (M^+ , ber. 872). – ¹H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , TMS_{int}): $\delta = 1.23$ (s, 18H, *tert*-Bu), 6.57 (d, 2H, Aryl-H), 6.63 (d, 2H, Aryl-H), 6.78 (d, 2H, Aryl-H), 7.10 (d, 2H, Aryl-H), 7.16 (d, 4H, Aryl-H), 7.23 (d, 4H, Aryl-H), 7.56 (m, 4H, Naphthyl-H), 7.97 (dd, 2H, Naphthyl-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31.28$ (6 CH), 34.70 (2 C), 125.04 (4 CH), 125.29 (2 CH), 127.81 (2 CH), 131.15 (C), 132.12 (2 CH), 134.57 (2 CH), 135.41 (2 C), 136.24 (C), 139.24 (2 C), 142.12 (2 C), 142.56 (2 C), 145.57 (2 C), 150.12 (2 C), 169.38 (2 C), 204.53 (2 C), 211.65 (C), 216.53 (3 C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 585 \text{ cm}^{-1}$ (m), 600 (w), 635 (m), 735 (w), 785 (w), 810 (w), 1030 (w), 1120 (w), 1265 (w), 1400 (w), 1470 (w), 1515 (w), 1660 (w), 1930 (m), 2010 (s), 2090 (s), 2970 (m), 3000 (m).

Versuche zur thermischen Isomerisierung von **10**

a) In *m*-Xylol: Eine Lösung von 11.0 mg (0.020 mmol) **10** in 15 ml trockenem *m*-Xylol wird unter Argon 36 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert man 11.0 mg Ausgangssubstanz.

b) In Nitrobenzol: Eine Lösung von 11.0 mg (0.02 mmol) **10** in 15 ml trockenem Nitrobenzol wird unter Argon 80 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand dünn-schichtchromatographisch untersucht. Das Dünn-schichtchromatogramm zeigt neben dem Edukt als Hauptanteil im Reaktionsgemisch acht zusätzliche Produkte. Die weitere Aufarbeitung wird dadurch sehr erschwert, daß für diesen Versuch nur eine sehr kleine Substanzmenge von **10** zur Verfügung stand und somit eine Trennung der Produkte nicht gelang.

Versuch zur photochemischen Isomerisierung von **10**: Durch eine Lösung von 3.0 mg **10** in 70 ml p. a. Cyclohexan wird 4 h Argon geleitet. Anschließend wird die Lösung in die Bestrahlungsröhrchen der Dema-Karussel-Bestrahlungsapparatur 125 gegeben und 12 h mit einer Quecksilber-Lampe (Philips HPK 125) bestrahlt. Dabei

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **11**. Äquivalente isotrope U_{ij} -Tensoren berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensoren

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2651(7)	2871(6)	-407(4)	137(4)
C(2)	5048(7)	3150(6)	-328(4)	137(4)
C(3)	4322(9)	1469(5)	307(5)	151(4)
C(4)	3875(5)	2688(4)	193(3)	62(2)
C(5)	3526(5)	3282(4)	1097(3)	55(2)
C(6)	3366(6)	2720(4)	1918(3)	79(2)
C(7)	3051(6)	3286(4)	2731(3)	79(2)
C(8)	2939(5)	4406(4)	2744(3)	62(2)
C(9)	3071(5)	4964(4)	1930(3)	65(2)
C(10)	3349(5)	4412(3)	1127(3)	61(2)
C(11)	2699(5)	4975(4)	3596(3)	75(2)
C(12)	2555(6)	5470(4)	4282(3)	81(2)
C(13)	2410(6)	6108(4)	5102(3)	70(2)
C(14)	1160(6)	6343(4)	5597(3)	75(2)
C(15)	1050(6)	6981(4)	6357(3)	70(2)
C(16)	2187(5)	7409(4)	6659(3)	63(2)
C(17)	3438(5)	7177(4)	6160(3)	77(2)
C(18)	3567(6)	6529(4)	5407(3)	81(2)
C(19)	2091(5)	8150(4)	7451(3)	73(2)
C(20)	2321(6)	9198(4)	7235(4)	98(3)
C(21)	2187(7)	10033(5)	7902(5)	119(3)
C(22)	1818(6)	9802(5)	8756(4)	107(3)
C(23)	1575(5)	8722(4)	9023(4)	84(2)
C(24)	1736(5)	7854(4)	8376(3)	66(2)
C(25)	1544(5)	6779(4)	8704(3)	61(2)
C(26)	1126(5)	6625(5)	9602(3)	81(2)
C(27)	943(6)	7493(5)	10217(3)	98(3)
C(28)	1169(5)	8505(5)	9940(4)	105(3)
C(29)	1781(5)	5766(4)	8143(3)	57(2)
C(30)	692(5)	5189(4)	7997(3)	70(2)
C(31)	853(5)	4287(4)	7446(3)	71(2)
C(32)	2146(5)	3921(4)	7023(3)	63(2)
C(33)	3264(5)	4462(4)	7205(3)	66(2)
C(34)	3068(5)	5364(4)	7755(3)	63(2)
C(35)	2298(6)	3046(4)	6391(3)	74(2)
C(36)	2400(6)	2365(4)	5818(3)	74(2)
C(37)	2483(6)	1549(4)	5124(3)	64(2)
C(38)	1333(6)	1185(4)	4828(4)	87(3)
C(39)	1412(6)	427(4)	4155(4)	89(2)
C(40)	2656(5)	-4(4)	3728(3)	67(2)
C(41)	3801(6)	402(4)	4000(3)	81(2)
C(42)	3729(6)	1165(4)	4676(3)	82(2)
C(43)	2739(6)	-875(4)	2969(3)	87(3)
C(44)	1416(10)	-1553(8)	3037(7)	89(4)
C(44A)	2382(19)	-1871(12)	3383(11)	135(7)
C(45)	3986(10)	-1825(8)	3110(7)	90(4)
C(45A)	4273(12)	-975(12)	2507(10)	110(6)
C(46)	2853(14)	-380(9)	2026(7)	117(5)
C(46A)	1829(15)	-250(10)	2208(9)	95(5)

Tab. 2. Ausgewählte L. S.-Ebenen und Winkel zwischen den Ebenennormalen [°] von **11**

Ar ₁	C5...C10	$\sigma = 1.0 \text{ pm}$		
Ar ₂	C13...C18	$\sigma = 0.4 \text{ pm}$		
Ar ₃	C29...C33	$\sigma = 1.5 \text{ pm}$		
Ar ₄	C37...C42	$\sigma = 1.4 \text{ pm}$		
Naph	C19...C28	$\sigma = 2.0 \text{ pm}$		
	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
Ar ₂	104.8	×	×	×
Ar ₃	72.5	161.5	×	×
Ar ₄	100.3	9.4	167.4	×
Naph	11.3	116.0	62.7	111.0
Abstände zwischen den Schwerpunkten der Aromaten:				
Ar ₁ ...Ar ₄ 527 pm				
Ar ₂ ...Ar ₃ 345 pm				
Abstand zwischen den Schwerpunkten der Ethinyleinheiten:				
441 pm				

steigt die Temp. in der Lösung auf 80 °C. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelbes Öl, aus dem sich ein farblosener Feststoff abscheidet. Da dieser schwer verdampfbar ist, konnte keine massenspektrometrische Untersuchung durchgeführt werden.

Versuch zur photochemischen Isomerisierung von 11: Durch eine Lösung von 9.0 mg **11** in 60 ml p. a. Toluol wird 2 h Argon geleitet. Anschließend wird die Lösung in die Bestrahlungsröhrchen der Dema-Karussel-Bestrahlungsapparatur 125 gegeben und 8 h mit einer Quecksilber-Lampe (Philips HPK 125) unter Kühlung der Proben bestrahlt (Kühlbadtemp. 20 °C). Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelber Feststoff, der laut DC neben dem Edukt noch sieben weitere Produkte enthält. Die massenspektrometrische Untersuchung des Rohprodukts zeigt, daß eine Dimerisierung des obigen Edukts eingetreten ist: MS (70 eV): $m/z = 1184$.

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 11²¹⁾: Kristalldimensionen: 0.2 × 0.5 × 0.5 mm, farblosener nadelförmiger Kristall, erhalten durch langsames Verdunsten aus CDCl_3 . Kristalldaten: $\text{C}_{46}\text{H}_{40}$, $M_r = 592.82$, triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 974.3(6)$, $b = 1231.4(5)$, $c = 1471.7(7)$ pm, $\alpha = 88.46(4)^\circ$, $\beta = 87.22(4)^\circ$, $\gamma = 81.61(4)^\circ$, $V = 1.745 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.13 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.06 \text{ mm}^{-1}$. Mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$) wurden 4566 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$; ω -Scans) bei Raumtemp. gemessen. 2647 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (413 Parameter) verwendet. Die C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Eine *tert*-Butylgruppe ist fehlgeordnet, und die Methyl-C-Atome [s.o.f. von C44, C45, C46 = 0.57(1)] wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome, durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert, wurden mit einem Reiter-Modell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R -Wert von 0.083 ($R_w = 0.084$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$). Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programmsystem SHELXTL²²⁾ auf einem Data-General-NOVA-3-Minicomputer durchgeführt. Daten siehe Tab. 1 und 2.

CAS-Registry-Nummern

1: 1730-04-7 / 2: 624-31-7 / 3: 58541-18-7 / 4: 61491-14-3 / 5: 124652-40-0 / 6: 124652-41-1 / 6a: 124652-42-2 / 7: 124652-43-3 / 7a: 124652-44-4 / 8: 124652-45-5 / 9: 124652-46-6 / 10: 124652-47-7 / 11: 124652-48-8 / 12: 124685-94-5 / 13: 124685 / *p*- $\text{Me-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$: 104-87-0 / *p*- $\text{tBuC}_6\text{H}_4\text{CHO}$: 939-97-9 / $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 13463-40-6

¹⁾ Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989.

²⁾ C.-W. Chen, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4921.

³⁾ ^{3a)} R. Leppkes, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **93** (1981) 404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 396. — ^{3b)} R. Leppkes, F. Vögtle,

F. Luppertz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 926. — ^{3c)} B. S. Green, Y. Ashani, D. Chipman, *Chemical Approaches to Understanding Enzyme Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1982. — ^{3d)} Vgl. hierzu auch: F. Vögtle, C. Ohm, *Chem. Ber.* **117** (1984) 948; F. Vögtle, H. Schäfer, C. Ohm, *ibid.* **117** (1984) 955; C. Ohm, F. Vögtle, *ibid.* **118** (1985) 22. — ^{3e)} Andere Spacereinheiten als Naphthalin vgl. R. Wingen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **113** (1980) 676; J. Rapp, *Diplomarbeit*, Univ. Bonn, 1985. — ^{3f)} Auch „stereologe Kronenether“ ausgehend vom 1,8-Diphenylnaphthalin-Gerüst sind molekulare Pinzetten (wie für Ag^+ - und Alkalimetall-Ionen gezeigt wurde): siehe Lit.^{3b)}

⁴⁾ M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1024.

⁵⁾ J. Rebek, Jr., B. Askew, N. Islam, M. Killoran, D. Nemeth, R. Wolak, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6736.

⁶⁾ D. S. Kemp, K. S. Petrakis, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5140.

⁷⁾ ^{7a)} J. Wolf, D. Nemeth, A. Costero, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6575. — ^{7b)} T. R. Kelly, M. P. Maguire, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6549. — ^{7c)} S. C. Zimmerman, C. M. van Zyl, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7894.

⁸⁾ S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1980**, 283; S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, K. K. Kulkawa, T. Goto, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1960.

⁹⁾ F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **91** (1979) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 753.

¹⁰⁾ Man vgl. hierzu das Konzept der „ π -Spheranden“; Übersicht in Lit.¹⁾

¹¹⁾ H. A. Staab, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1170. Vgl. B. Bossenbroek, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 371.

¹²⁾ E. Müller, R. Thomas, G. Zountsas, *Liebigs Ann. Chem.* **758** (1972) 16.

¹³⁾ ^{13a)} Th. Papkalla, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1989. — ^{13b)} H. Koch, *Diplomarbeit*, Univ. Bonn, 1989.

¹⁴⁾ R. L. Glough, P. Mison, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2252.

¹⁵⁾ ^{15a)} R. Leppkes, *Dissertation*, Univ. Bonn, 1982. — ^{15b)} W. Bieber, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1978.

¹⁶⁾ W. Bieber, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89** (1977) 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 175.

¹⁷⁾ Hypothesen zum Mechanismus der Bildung der Eisencarbonyl-Komplexe von **10** und **11** siehe Lit.¹³⁾

¹⁸⁾ ^{18a)} Elementaranalysen der DC-reinen Substanz ergaben — ähnlich wie bei **6** (s. o.) — bei korrektem Wasserstoffgehalt zu niedrige Kohlenstoffwerte. [Struktursicherung durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse (Abb. 2, 3)]. — ^{18b)} Die Ausbeuten sind nicht statistisch abgesichert, da die Verbindung nur einmal dargestellt wurde.

¹⁹⁾ Die Thermodifferentialmessung erfolgte am MPI für Kohlenforschung, Mülheim.

²⁰⁾ Für die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindung und die Aufnahme des IR-Spektrums der Verbindung **10** bedanken wir uns recht herzlich bei Herrn Prof. Dr. H. Hoberg, MPI für Kohlenforschung, Mülheim.

²¹⁾ Weitere Einzelheiten zu der Röntgen-Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54224, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

²²⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL, *An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen (1978).