

Pinzettensförmige Kohlenwasserstoffe

Fritz Vögtle^a, Herbert Koch^a und Kari Rissanen^b

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

Department of Chemistry, University of Jyväskylä^b,
PL 35, SF-40351 Jyväskylä, Finland

Eingegangen am 29. Januar 1992

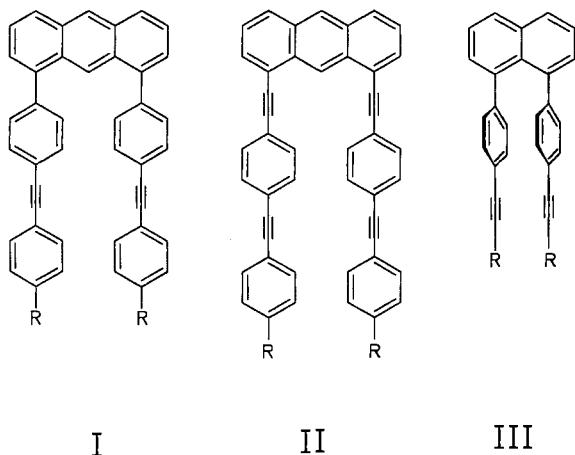
Key Words: Hagihara coupling / Alkynes / Anthracenes / Molecular tweezers / Nanoscale molecules

Tweezer-Shaped Hydrocarbons

1,8-Bis[(arylethynyl)phenyl]- and -[(arylethynyl)phenyl]anthracenes of type I (e.g. 9, 6a) and 1,8-bis{[(arylethynyl)phenyl]ethynyl}- and -{[(arylethynyl)phenyl]ethynyl}anthracenes of type II (e.g. 16, 13) were synthesized for the first time. Their hydrocarbon framework is formed by Grignard coupling and by Hagihara coupling, respectively. An X-ray analysis of 13

exhibits an approximate planar skeleton, only one aromatic ring showing a considerable deviation from that plane (Figure 2). The UV and fluorescence properties are discussed. In spite of their preorganized and rather rigid tweezer-shape the new hydrocarbons do not seem to use their multiple bonds for the cooperative binding of transition metal cations.

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer pinzettensförmiger Kohlenwasserstoffe der Typen I und II mit starr fixierten und parallel zueinander angeordneten Doppel- und Dreifachbindungen.



Heteroanaloge Verbindungen dieses Typs mit konvergent zueinander angebrachten Donorfunktionen sind unter dem Begriff „molekulare Pinzetten“ schon seit einigen Jahren in der supramolekularen Chemie bekannt^[1].

Dieser Begriff wurde erstmals von Whitlock^[2] zur Umschreibung von acyclischen Rezeptormolekülen verwendet, die sich durch eine parallele Anordnung von zwei Donor- bzw. Acceptorfunktionen („Pinzettensarmen“) auszeichnen. Dabei wurde allerdings das Prinzip der starren Präorganisation aufgrund der freien Drehbarkeit und somit konformativen Beweglichkeit im Wirtmolekül nicht streng befolgt.

Mit den 1981 von uns beschriebenen 4,4'-funktionalisierten *peri*-Diarylnaphthalinen konnten mit Hilfe von Oxyessigsäure- bzw. Iminodiessigsäure-Resten als funktionellen Gruppen große Kationen selektiv komplexiert werden^[3].

Eine optimierte Form der „molekularen Pinzetten“ stellen die von Rebek^[4] ab 1985 beschriebenen Wirtverbindungen dar. Sie weisen als Rezeptorfunktionen die Carboxylgruppen der Kempschen Trisäure^[5] auf und erreichen durch vielfältige Variation der An-

kergruppen und sterische Rotationshinderung hochselektive Wirtseigenschaften.

Wir berichteten 1989 über die Darstellung von Kohlenwasserstoffen des Typs III, die einerseits das Prinzip der Präorganisation durch ihre starre pinzettentartige Gestalt erfüllen und andererseits als Rezeptorstellen konvergent angebrachte und nachweisbar kooperativ wirksame π -Elektronen besitzen^[6].

Diese Moleküle zeigen zwar Wechselwirkungen mit Übergangsmetall-Ionen, sind jedoch nicht in der Lage, reversibel zu komplexiert; eine Regenerierung des ursprünglichen „Pinzettensmoleküls“ war nicht möglich. Der Grund hierfür liegt wohl in der „Face-to-face“-Anordnung der Tolan-Einheiten. Dadurch scheint eine für die Komplexbildung notwendige Ausrichtung der π -MO der Mehrfachbindungen durch Drehen der Tolan-Einheit ohne Aufhebung der π -Konjugation in diesen Einheiten nicht oder schwierig möglich.

Diese Befunde führten zur Erweiterung unseres bisherigen Konzepts. Zum einen sollte analog zum Verbindungstyp III die starre und parallele Anordnung der Dreifach- oder Doppelbindungen beibehalten werden, zum anderen sollten jedoch größere Abstandshalter (Spacergruppen) eingesetzt werden, um a) den Übergangsmetall-Kationen mehr Platz in der Ebene zwischen den Dreifach- oder Doppelbindungen anzubieten und dadurch die Einstellung der für die Komplexbildung notwendigen Konformation zu gewährleisten, und b) eine intramolekulare C–C-Knüpfung beim Komplexbildungsprozess, die beim Verbindungstyp III eingetreten war, zu erschweren.

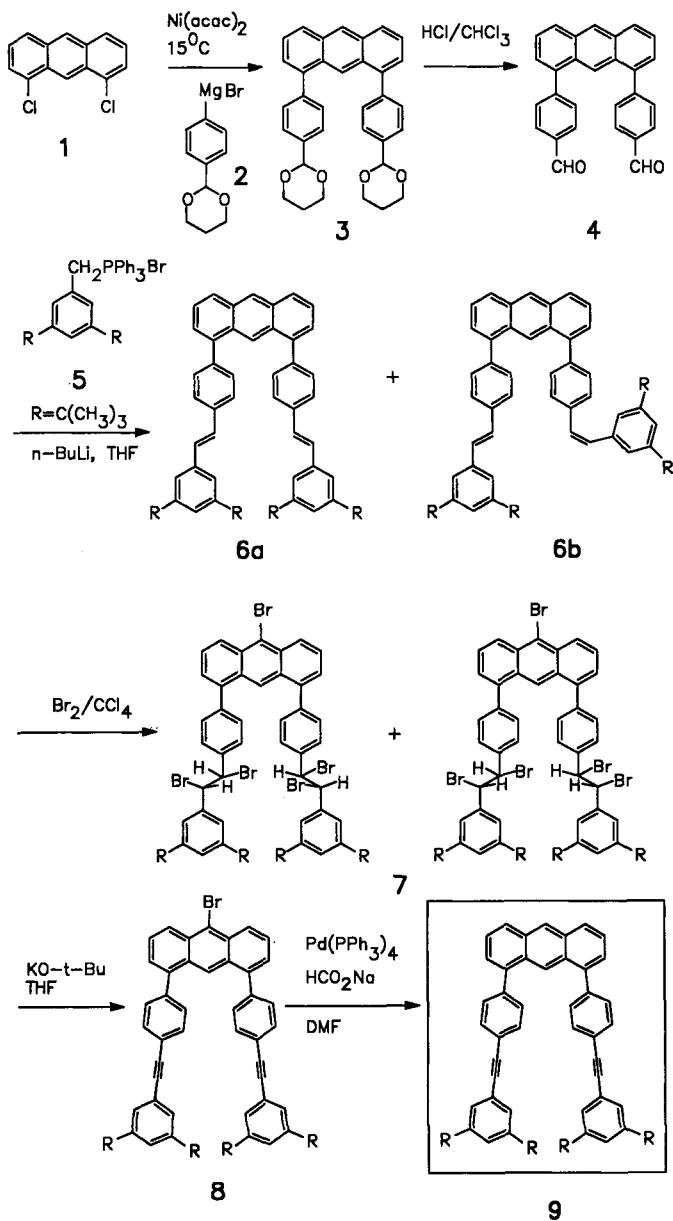
Diesen Anforderungen versuchten wir in den neuen pinzettensförmigen Molekülen des Typs I und II zu entsprechen. Der Einsatz von *tert*-Butylgruppen war hier wie früher^[6] zur Steigerung der Löslichkeit notwendig.

1. Synthesen

a) Verbindungstyp I

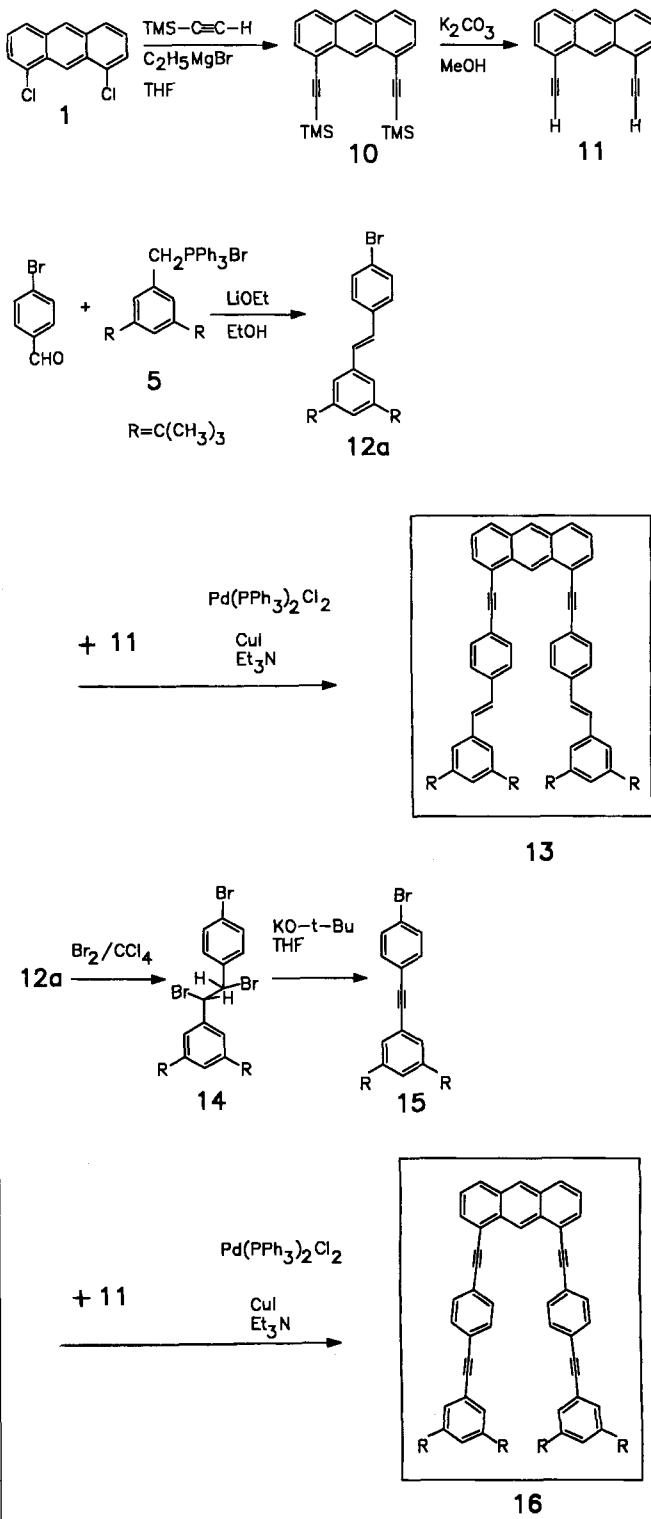
Verglichen mit der Darstellung der früher von uns beschriebenen Verbindungen des Typs III^[6] erweist sich auch hier der nicht konvergente, sondern stufenweise Aufbau des

Kohlenwasserstoffgerüsts als erfolgreich. Ein zentraler Schritt hierbei ist die Nickel-katalysierte Aryl-Aryl-Kupplung von **1**^[7] mit der Grignardkomponente von 2-(4-Bromophenyl)-1,3-dioxan^[8], die in recht guter Ausbeute verläuft. Abspaltung der Dioxolan-Schutzgruppen von **3** in salzsaurerem Medium führt in fast quantitativer Ausbeute zum Dialdehyd **4**. Dieser wird in einer Wittig-Reaktion mit dem Phosphoniumbromid **5** verknüpft. Man erhält die Stilbene **6a** und **6b**, die chromatographisch jedoch nicht in präparativen Mengen voneinander getrennt werden können. Lediglich die Isolierung des (*E,E*)-Isomeren **6a** in analytischen Mengen war möglich. Bromierung des Isomerengemisches **6a**, **6b** und darauffolgende Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran ergibt das Bisethin **8**, das in 10-Position des Anthracengerüsts noch Brom-substituiert ist. Die hydrogenolytische Abspaltung des Broms mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) und Natriumformiat in DMF liefert die gewünschte Zielverbindung **9**.



b) Verbindungstyp II

Die Darstellung dieses Verbindungstyps wird durch eine stärker konvergente Synthesestrategie erleichtert. Ausgangspunkt ist die Darstellung von 1,8-Diethinylanthracen (**11**), das von Katz^[9] 1989 erstmals beschrieben wurde, von uns jedoch nach einem abgewandelten Verfahren hergestellt wird. Als Kupplungskomponenten dienen die Bromtolane **15** bzw. Bromstilbene **12a**. Wittig-Reaktion von *p*-Brom-



benzaldehyd mit (3,5-Di-*tert*-butylbenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**5**) liefert neben der Verbindung **12a** ein (*Z*)-Isomeres. Bromierung des Isomerengemisches **12a**, **12b** und anschließende Eliminierung ergeben den Tolanbaustein **15**. Schlüsselreaktion ist die Hagihara-Kupplung^[10] der Diethinylverbindung **11**^[9] mit dem Stilben **12a** bzw. Tolan **15** zu den gewünschten Zielmolekülen **13** und **16**.

2. Fluoreszenz- und UV-Spektren

Die dargestellten Zielverbindungen zeichnen sich durch eine deutliche Fluoreszenz aus. Die Fluoreszenzspektren (Abb. 1) weisen eine Feinstruktur auf, die besonders bei den Kohlenwasserstoffen **13** und **16** ausgeprägt ist.

Die Vergrößerung der Gerüste **6** und **9** um je eine weitere Dreifachbindung zu den stereologen^[3,11] Molekülen **13** und **16** führt zu einer langwelligen Verschiebung der Absorption um 20 nm sowie der Fluoreszenz um 35–40 nm (Tab. 1). Diese Rotverschiebung sowie das Auftreten einer zusätzlichen Absorptions- und Emissionsbande sind als Folge des verlängerten Chromophors zu interpretieren.

Ein Vergleich der λ_{max} -Werte von **6** mit **9** bzw. **13** mit **16** zeigt weiterhin, daß die Doppelbindungen stärker zur Kon-

jugation im Gesamtsystem beitragen als die entsprechenden Dreifachbindungen.

Tab. 1. Anregungs- und Emissionsmaxima der Verbindungen **6a**, **9**, **13** und **16** (in CH_2Cl_2 , $T = 293 \text{ K}$)

Verbin- dung	$\lambda_{\text{ex}1}$ (const) [nm]	$\lambda_{\text{ex}2}$ (const) [nm]	$\lambda_{\text{ex}3}$ (const) [nm]	$\lambda_{\text{em}1}$ max [nm]	$\lambda_{\text{em}2}$ max [nm]
6a	340	400		430	
9	330	405		425	
13	340	410	430	440	465
16	325	405	425	425	465

3. Röntgenkristallstrukturanalyse von **13**

Wie aus der Kristallstrukturanalyse von **13** hervorgeht (Abb. 2), liegen drei Benzolringe (Ar_1 , Ar_2 , Ar_4) und das Anthracengerüst annähernd in einer Ebene. Lediglich ein Benzolring (Ar_3) ist aus dieser Ebene herausgedreht und steht mit 71.56° (Tab. 2) fast senkrecht zur Anthracen-Einheit. Die Anordnung von Ar_3 zu Ar_4 ist wohl durch die recht voluminösen *tert*-Butylgruppen bedingt.

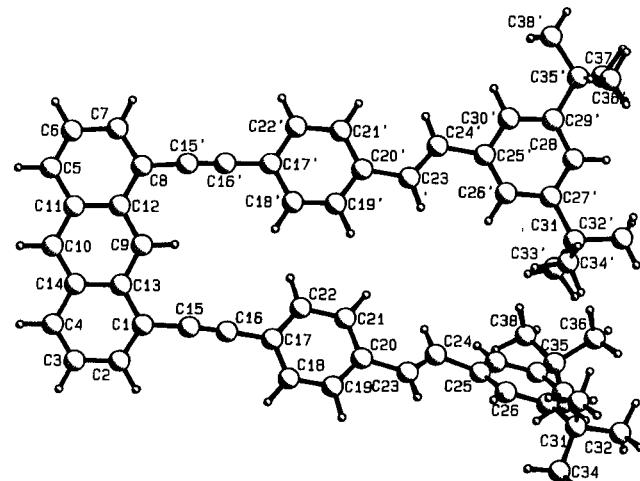


Abb. 2. Röntgen-Kristallstruktur des Kohlenwasserstoffs **13** (mit Numerierung der C-Atome)

Tab. 2. Ausgewählte L.S.-Ebenen und Winkel zwischen den Ebenennormalen [$^\circ$] von **13**
 Ar_1 : $\text{C}(17)\cdots\text{C}(22)$. – Ar_2 : $\text{C}(17')\cdots\text{C}(22')$. – Ar_3 : $\text{C}(25)\cdots\text{C}(30)$. – Ar_4 : $\text{C}(25')\cdots\text{C}(30')$.

	Ar_1	Ar_2	Ar_3	Ar_4
Ar_2	8.83	x	x	x
Ar_3	52.97	60.75	x	x
Ar_4	19.99	13.16	72.96	x
Anthracen	18.61	11.43	71.56	1.85

Abstände zwischen den Schwerpunkten der Aromaten:

$\text{Ar}_1\cdots\text{Ar}_2$ 574 pm

$\text{Ar}_3\cdots\text{Ar}_4$ 735 pm

Abstände zwischen den Schwerpunkten der Ethinyleinheiten:

520 pm

Abstände zwischen den Schwerpunkten der Ethenyleinheiten:

643 pm

Abb. 1. Anregungs- (A) und Emissions-Spektren (E) (in CH_2Cl_2 , 293 K) der Verbindungen **6a**, **9**, **13** und **16** (ε in relativen Einheiten)

Der im Hinblick auf mögliche Komplexierungen vergrößerte Pinzettenspalt zwischen den Dreifachbindungen (520 pm) bzw. Doppelbindungen (643 pm) unterscheidet sich erheblich vom Abstand zwischen den Schwerpunkten der Dreifachbindungen im Verbindungstyp III (441 pm).

4. Weitere Eigenschaften

Beim Vergleich der ¹H-NMR-Verschiebungswerte der Verbindungen **6** und **9** mit denjenigen von **13** und **16** fällt eine Tieffeldverschiebung der Anthracenprotonen in Position 9 des Anthracengerüsts auf. Diese inneren Wasserstoffatome tauchen in den negativen Bereich des Anisotropiekegels der Dreifachbindungen in 1,8-Position des Anthracen-, „Spacers“ ein. Ihre Signale werden dadurch um ca. 0.8 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Thermische und photochemische Isomerisierungen der Zielverbindungen **9**, **13** und **16** sowie Komplexierungen mit Übergangsmetall-Kationen wie Silber(I), Cobalt(I) oder Platin(II) gelangen nicht.

Schlußfolgerung

Mit der Darstellung der neuen stereologen^[11] Kohlenwasserstoffe **6**, **9**, **13** und **16** gelang von der Molekülgeometrie her betrachtet die Realisierung neuer pinzettarteniger Moleküle mit starr präorganisierten „Pinzettentarmen“. Dabei konnte die molekulare „Nische“ zwischen den Pinzettentarmen im Vergleich zum Verbindungstyp III durch Einsatz des Anthracen-, „Spacers“ erheblich vergrößert werden. Bisherige Komplexierungsversuche blieben jedoch erfolglos. Ein Grund hierfür könnte im relativ großen Raumbedarf der *tert*-Butylgruppen zu suchen sein, wodurch die räumliche Annäherung der „Pinzettentarme“ beim Komplexbildungsvorgang sterisch erschwert wird.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert, Wien). — MS: MS-30 und MS-50 (A.E.I., Manchester). — ¹H-NMR: WP-60 (60 MHz), WH-90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz), WH-250 (250 MHz) (Bruker Physik AG, Karlsruhe). — ¹³C-NMR: WH-90 (22.63 MHz), WH-250 (62.9 MHz) (Bruker Physik). — IR: Unicam-SP-1100-IR-Spectrometer (Pye Unicam). — CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn.

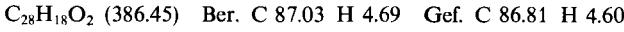
2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (2)^[8]: 18.50 g (100.0 mmol) 4-Brombenzaldehyd, 30.44 g (400.0 mmol) 1,3-Propandiol, 0.80 g *p*-Toluolsulfinsäure und 300 ml Toluol werden 4 d am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die goldgelbe Lösung wird nacheinander zweimal mit 100 ml 10proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und das Öl in Petrolether (40–60°C) aufgenommen. Es kristallisiert nach 1–2 d im Kühlschrank aus. Ausb. 14.7 g (65%), Schmp. 58–61°C (Lit.^[8] 64°C).

1,8-Bis[4-(1,3-dioxan-2-yl)phenyl]anthracen (3): In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Argon 1.20 g (60.0 mmol) Magnesium und 10% der Lösung von 7.30 g (30.0 mmol) **2** in 90 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgegeben. Zum Starten der Reaktion gibt man einige Tropfen 1,2-Dibromethan hinzu und taucht die Apparatur in ein geheiztes Ultrasschallbad, das eine Wassertempe-

ratur von 55°C hat. Nach 5 min. Beschallen ist die Reaktionslösung schwach grünblau gefärbt; die restliche Lösung wird innerhalb von 35 min zugetropft. Anschließend wird die Lösung 45 min unter Rückfluß erhitzt. Die grünblaue Grignard-Lösung wird auf Raumtemp. abgekühlt und dann im Argon-Gegenstrom durch Glaswolle in einen Tropftrichter filtriert, um die Magnesiumreste zu entfernen. Zu einer Lösung von 1.24 g (5.0 mmol) 1,8-Dichloranthracen (**1**)^[7], 15 mg Nickel(II)-acetylacetonat und 27 mg Triphenylphosphoran in 40 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird innerhalb von 2.5 h bei 16°C langsam die Grignardkomponente getropft. Man führt 1 weitere h bei 40°C und läßt ca. 12 h stehen. Bei der Hydrolyse mit konz. Ammoniumchlorid-Lösung fällt ein weißer Feststoff aus, der nach Abtrennung der wäßrigen Phase abfiltriert wird. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Trichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben ca. 6.5 g eines ölichen Feststoffs. Dieser wird auf Kieselgel (0.063–0.1 mm) aufgezogen und säulenchromatographisch (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Dichlormethan/Essigester 20:1, v/v) in Fraktionen aufgetrennt. Ausb. 2.03 g (81%), Schmp. 223–225°C, R_f = 0.62. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 760 cm⁻¹ (m), 805 (w), 845 (s), 895 (m), 965 (m), 1010 (s), 1035 (s), 1120 (vs), 1170 (s), 1240 (m), 1285 (w), 1390 (s), 2900 (m), 3010 (m). — ¹H-NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.48 (m, 2H, CH_2), 2.2 (m, 2H, CH_2), 4.01 (m, 4H, OCH_2), 4.3 (m, 4H, OCH_2), 5.54 (s, 2H, OCHO), 7.36–7.57 (m, 12H, Aryl-H), 8.02 (d, 3J = 8 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.54 (s, 1H, Anthracen-H), 8.57 (s, 1H, Anthracen-H). — MS (70 eV): m/z = 502.2148 [M^+] (100%, ber. 502.2144).



1,8-Bis(4-formylphenyl)anthracen (4): Eine Lösung von 350 mg (0.7 mmol) **3** in 45 ml Trichlormethan wird nach Zugabe von 25 ml 4–5 M HCl ca. 10 min im Ultraschallbad entgast. Anschließend wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige mehrmals mit Trichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man mit Magnesiumsulfat und engt anschließend bei 25–30°C vorsichtig im Rotationsverdampfer ein. Die dünnenschichtchromatographische Untersuchung zeigt eine vollständige Umsetzung des Edukts an. Um eine Weiteroxidation des Dialdehyds zur Dicarbonsäure zu verhindern, wird auf eine weitere Reinigung des Produkts verzichtet. Ausb. 251 mg (93%), Schmp. 250–251°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 560 cm⁻¹ (w), 715 (m), 760 (s), 815 (vs), 1040 (vs), 1130 (vs), 1190 (s), 1230 (s), 1270 (vs), 1615 (vs), 1720 (vs). — ¹H-NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 7.45 (d, 3J = 7.2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.53–7.67 (m, 6H, Aryl-H), 7.9 (d, 3J = 8 Hz, 4H, Aryl-H), 8.1 (d, 3J = 8 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.4 (s, 1H, Anthracen-H), 8.6 (s, 1H, Anthracen-H), 10.02 (s, 1H, 2CHO). — MS (70 eV): m/z = 386.1301 [M^+] (100%, ber. 386.1300).



(3,5-Di-tert-butylbenzyl)triphenylphosphoniumbromid (5): Eine Lösung von 3.00 g (10.6 mmol) 3,5-Di-tert-butylbenzylbromid^[12] und 2.86 g (10.6 mmol) Triphenylphosphoran in 50 ml trockenem *m*-Xylo wird bei 140–150°C 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wird über eine Fritte abgesaugt, mit kaltem *m*-Xylo ausgewaschen und anschließend bei 70°C an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 5.1 g (87%), Schmp. > 310°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3 , TMS_{int}): δ = 1.0 (s, 18H, CH_3), 5.2 (d, 3J = 14 Hz, 2H, CH_2Br), 6.8 (t, 4J = 2 Hz, 2H, Aryl-H), 7.5–7.8 (m, 16H, Aryl-H).

(E,E)- (6a) bzw. (E,Z)-1,8-Bis{4-[2-(3,5-di-tert-butylphenyl)-ethenyl]phenyl}anthracen (6b): In einer ausgeheizten und mit Argon gespülten Apparatur werden 1.80 g (3.7 mmol) **5** in 30 ml absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Mit Hilfe einer Spritze werden über

ein Septum 2.4 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zugespritzt. Zu der orangefarbenen Lösung des gebildeten Ylids tropft man innerhalb von 10 min eine Lösung von 640 mg (1.664 mmol) **4** in 45 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Der Reaktionsansatz wird weiterhin 9 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend im Rotationsverdampfer eingeengt und dann chromatographiert (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C/Dichlormethan 3:1, v/v). Dabei gelingt im wesentlichen nur eine Isolierung des (*E,E*)-Isomeren **6a** in analytischen Mengen.

6a: Schmp. 264–266°C, R_f = 0.52. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 560 cm^{-1} (w), 720 (s), 760 (s), 800 (m), 870 (s), 890 (s), 910 (m), 980 (s), 1220 (m), 1260 (s), 1370 (s), 1470 (m), 1610 (s), 1800 (vs), 3100 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.3 (s, 36H, CH_3), 7.18 (s, 4H, Aryl-H), 7.32 (d, 3J = 7 Hz, 6H, Aryl-H), 7.41 (d, 3J = 7 Hz, 2H, Aryl-H), 7.5–7.66 (m, 10H, Aryl-H), 8.05 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.58 (s, 1H, Anthracen-H), 8.88 (s, 1H, Anthracen-H). — MS (70 eV): m/z = 758.4856 [M^+] (100%, ber. 758.4851).

$\text{C}_{58}\text{H}_{62}$ (759.1) Ber. C 91.77 H 8.23 Gef. C 91.43 H 7.79

10-Brom-1,8-bis{4-[1,2-dibrom-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)ethyl]phenyl}anthracen (7): 380 mg (0.5 mmol) des Isomerengemisches **6a/b** werden in 30 ml trockenem Tetrachlormethan gelöst. Hierzu tropft man 5 ml einer Lösung aus 0.4 ml Brom in 20 ml Tetrachlormethan (2.0 mmol) innerhalb von 45 min und röhrt ca. 40 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. Entfernen des überschüssigen Broms und des Lösungsmittels i. Vak. ergeben das gewünschte Rohprodukt. Um größere Ausbeuteverluste bei der folgenden Eliminierung zu vermeiden, wird dieses ohne weitere Reinigung eingesetzt. Ausb. 450 mg (78%), Schmp. 236–240°C. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.27 (s, 36H, CH_3), 5.67 (s, 4H, CHBr), 7.28 (s, 4H, Aryl-H), 7.36 (s, 2H, Aryl-H), 7.38–7.66 (m, 13H, Aryl-H), 8.61 (d, 3J = 8 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.98 (s, 1H, Anthracen-H). — MS (70 eV): m/z = 996 [$\text{M}^+ - 2 \text{Br}$] (ber. 996.24).

$\text{C}_{58}\text{H}_{61}\text{Br}_5$ (1157.6) Ber. C 60.18 H 5.31 Gef. C 59.35 H 5.40

10-Brom-1,8-bis{4-[(3,5-di-tert-butylphenyl)ethinyl]phenyl}anthracen (8): 427 mg (0.37 mmol) **7** werden in eine Suspension von frisch hergestelltem Kalium-*tert*-butylat in 45 ml absol. Tetrahydrofuran gegeben. Es wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die ocker-gelbe Reaktionslösung wird in 150 ml Wasser gegeben und anschließend 8 h im Leichtphasenperforator mit Diethylether extrahiert. Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Einengen i. Vak. ergeben ein öliges Rohprodukt, welches chromatographisch aufgetrennt bzw. gereinigt wird (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C/Dichlormethan 3:1, v/v). Ausb. 38 mg (12.3%), Schmp. 218–222°C, R_f = 0.7. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 550 cm^{-1} (w), 710 (m), 750 (w), 820 (vs), 880 (m), 1040 (vs), 1120 (vs), 1270 (vs), 1600 (w), 3000 (vs). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.26 (s, 36H, CH_3), 7.38 (s, 6H, Aryl-H), 7.4–7.72 (m, 12H, Aryl-H), 8.6 (d, 3J = 9 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.78 (s, 1H, Anthracen-H). — MS (70 eV): m/z = 834.3 [M^+] (ber. 834.364).

1,8-Bis{4-[(3,5-di-tert-butylphenyl)ethinyl]phenyl}anthracen (9): Eine Lösung von 561 mg (0.614 mmol) **8**, 674 mg (9.77 mmol) Natriumformiat und 354 mg (0.302 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) in 26 ml Dimethylformamid wird unter Schutzgas bei 90°C ca. 1 h gerührt. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung schwarz. Nach dem Abkühlen der Lösung wird der Katalysator abfiltriert und der Filterrückstand mit ca. 300 ml Benzol ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 100 ml Wasser verdünnt und mit insgesamt 500 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen wäscht man nacheinander mit 400 ml Wasser, 400 ml 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 400 ml gesättigter Natriumchloridlösung. Die Benzolphase wird mit Magnesiumsulfat

getrocknet, eingeengt und das erhaltene hellgelbe Rohprodukt schließlich chromatographiert. (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C/Dichlormethan 2:1, v/v). Ausb. 237.9 mg (51%), Schmp. 231–233°C, R_f = 0.46. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.27 (s, 36H, CH_3), 7.38 (s, 8H, Aryl-H), 7.5–7.7 (m, 10H, Aryl-H), 8.07 (d, 3J = 8.4 Hz, 2H, Aryl-H), 8.6 (s, 1H, Anthracen-H), 8.77 (s, 1H, Anthracen-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CD_2Cl_2): δ = 31.32 (12 CH_3), 34.77 (4 C), 88.16 (2 C ≡ C), 91.19 (2 C ≡ C), 122.18 (2 C), 122.66 (2 C), 122.74 (2 CH), 123.16 (1 CH), 125.29 (2 CH), 125.89 (4 CH), 127.04 (2 CH), 127.31 (1 CH), 128.01 (2 CH), 129.75 (2 C), 129.81 (4 CH), 131.55 (4 CH), 131.9 (2 C), 139.85 (2 C), 140.36 (2 C), 150.72 (4 C). — MS (70 eV): m/z = 754 [M^+] (ber. 754.45).

$\text{C}_{58}\text{H}_{58}$ (753.1) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.71 H 7.23

1,8-Bis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]anthracen^[9] (10): In eine ausgeheizte Apparatur werden unter Argon 1.30 g (53.0 mmol) Magnesium, 5 ml wasserfreies Tetrahydrofuran und 10% der Lösung von 4.87 g (44.7 mmol) Bromethan in 35 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Zum Starten der Reaktion gibt man einige Tropfen Dibromethan zu und taucht die Apparatur in ein geheiztes Ultraschallbad. Nach wenigen min Beschallen ist die Reaktionslösung leicht grüngelb gefärbt, und es werden die restlichen 30 ml Lösung innerhalb von 30 min zugetropft. Anschließend wird die Lösung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen tritt eine milchig trübe Fällung auf. Man spritzt nun zu dieser Lösung mit Hilfe einer Injektionspritze über ein Septum 6.5 ml (45.0 mmol) Trimethylsilylacetylen, wobei auf ca. 0°C gekühlt wird. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann filtriert man durch Glaswolle im Argon-Ge genstrom in einen Tropftrichter. Die Grignard-Komponente wird innerhalb von 45 min bei Raumtemp. zu einer Lösung von 1.20 g (5.0 mmol) **1^[7]**, 4 mg Nickel(II)-acetylacetonat und 8 mg Triphenylphosphan in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird ca. 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man hydrolysiert durch Zugabe von 70 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die organische von der anorganischen Phase, wäscht die wäßrige Phase mehrfach mit Trichlormethan, vereinigt die organischen Phasen und trocknet sie mit Magnesiumsulfat. Nach Einengen der Lösung i. Vak. erhält man das reine Produkt durch Chromatographieren (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C/Dichlormethan 8:1, v/v). Ausb. 1.25 g (68%), R_f = 0.41. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 0.29 (s, 18H, CH_3), 7.38 (d, 3J = 8 Hz, 2H, Anthracen-H), 7.75 (d, 3J = 7.35 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.0 (d, 3J = 7.35 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.4 (s, 1H, Anthracen-H), 9.25 (s, 1H, Anthracen-H). — MS (70 eV): m/z = 370.1573 (38.39%, ber. 370.1573).

1,8-Diethinylanthracen^[9] (11): Ca. 600 mg (1.62 mmol) **10** werden in 180 ml wasserfreiem Methanol in der Siedehitze in Lösung gebracht. Nach Abkühlen der Lösung fügt man 375 mg (2.7 mmol) Kaliumcarbonat hinzu und röhrt ca. 6 h bei Raumtemp. Anschließend wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (SiO_2 , 0.062–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C/Dichlormethan 8:1, v/v). Ausb. 303 mg (83%), Schmp. 140–141°C, R_f = 0.53. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 3.7 (s, 2H, Acetylen-H), 7.41 (d, 3J = 8 Hz, 2H, Anthracen-H), 7.76 (d, 3J = 7 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.05 (d, 3J = 7 Hz, 2H, Anthracen-H), 8.45 (s, 1H, Anthracen-H), 9.35 (s, 1H, Anthracen-H). — MS (70 eV): m/z = 226 [M^+] (ber. 226.07).

(E)- (12a) bzw. (Z)-4-Brom-3',5'-di-tert-butylstilben (12b): 2.60 g (14.0 mmol) *p*-Brombenzaldehyd und 7.60 g (14.0 mmol) **5** werden in ca. 120 ml wasserfreiem Ethanol gelöst. Zu dieser Mischung tropft man innerhalb von 1 h 60 ml 0.8 M Lithiummethanolat und röhrt anschließend bei Raumtemp. 10 h. Die chromatographische

Trennung der Rohprodukte (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C) liefert im wesentlichen nur das (*E*)-Isomere **12a**. Das (*Z*)-Isomere **12b** lässt sich hierbei nicht rein isolieren, sondern liegt im Gemisch mit dem (*E*)-Isomeren vor.

12a: Schmp. 107–108°C, R_f = 0.28. — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.34 (s, 18 H, CH_3), 7.02 (d, 3J = 16.8 Hz, 1 H, Olefin-H), 7.16 (d, 3J = 16.8 Hz, 1 H, Olefin-H), 7.36 (s, 3 H, Aryl-H), 7.4 (d, 3J = 8 Hz, 2 H, Aryl-H), 7.48 (d, 3J = 8 Hz, 2 H, Aryl-H). — MS (70 eV): m/z = 370 [M^+] (ber. 370.13).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{Br}$ (371.4) Ber. C 70.16 H 7.33 Gef. C 69.96 H 7.56

1,2-Dibrom-1-(4-bromophenyl)-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)ethen (14): 1.68 g (4.54 mmol) des Isomerengemisches **12a**/**12b** werden in ca. 40 ml trockenem Tetrachlormethan gelöst. Dazu tropft man bei Raumtemp. innerhalb 1 h 12 ml (4.8 mmol) einer Lösung von 0.4 ml Brom in 20 ml Tetrachlormethan und lässt ca. 12 h bei Raumtemp. röhren. Anschließend wird chromatographiert (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C). Ausb. 767 mg (32%), Schmp. 190–193°C, R_f = 0.12. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.3 (s, 18 H, CH_3), 5.4 (s, 2 H, CHBr), 7.2–7.6 (m, 7 H, Aryl-H). — MS (70 eV): m/z = 528 [M^+] (ber. 527.96).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{Br}_3$ (531.2) Ber. C 49.75 H 5.12 Gef. C 49.38 H 5.02

4-Brom-3',5'-di-tert-butyltolan (15): 1.80 g (3.4 mmol) **14** werden zu einer Suspension aus frisch hergestelltem Kalium-*tert*-butylat (4.0 mmol) und 90 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Es wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird in 200 ml Wasser gegeben und diese Lösung dann mit Ether in einem Leichtphasenporator extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand chromatographiert (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C). Ausb. 1.48 g (83%), Schmp. 141–143°C, R_f = 0.43. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.3 (s, 18 H, CH_3), 7.2–7.5 (m, 7 H, Aryl-H). — MS (70 eV): m/z = 368 [M^+] (ber. 368.11).

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{Br}$ (369.3) Ber. C 71.54 H 6.82 Gef. C 70.85 H 6.82

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Bisethine 13 und 16: In einer ausgeheizten und mit Argon gespülten Apparatur wird 1 mmol **11** in 80 ml entgastem Triethylamin gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 2.6 mmol Bromstilben **12a** bzw. Bromtolan **15** sowie 0.14 mmol Bis(triphenylphosphoran)palladium(II)-chlorid und 0.1 mmol Kupfer(I)-iodid und führt die Mischungen 1 h bei Raumtemp. Dabei verfärben sie sich von orange nach dunkelbraun. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch ca. 7 h bei 70°C geführt. Die Rohprodukte werden chromatographiert (SiO_2 , 0.063–0.1 mm, Laufmittel: Petrolether 40–60°C/Dichlormethan 3:1, v/v).

(E,E)-1,8-Bis{4-[2-(3,5-di-tert-butylphenyl)ethenyl]phenylethiyl}anthracen (13): Aus 233 mg (1.0 mmol) **11** und 962 mg (2.6 mmol) **12a**; Ausb. 306 mg (38%), Schmp. 267–270°C, R_f = 0.44. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 460 cm^{-1} (m), 530 (m), 550 (m), 610 (m), 710 (vs), 750 (vs), 800 (w), 820 (s), 860 (vs), 880 (vs), 910 (m), 980 (vs), 1120 (w), 1220 (m), 1250 (s), 1360 (s), 1490 (s), 1600 (vs). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ = 5.3): δ = 1.27 (s, 36 H, CH_3), 7.11 (d, 3J = 16 Hz, 2 H, Olefin-H), 7.24 (d, 3J = 16 Hz, 2 H, Olefin-H), 7.31 (s, 6 H, Aryl-H), 7.4–7.6 (m, 6 H, Aryl-H), 7.67 (d, 3J = 9 Hz, 4 H, Aryl-H), 7.86 (d, 3J = 7 Hz, 2 H, Anthracen-H), 8.08 (d, 3J = 9 Hz, 2 H, Anthracen-H), 8.54 (s, 1 H, Anthracen-H), 9.65 (s, 1 H, Anthracen-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 31.39 (12 CH_3), 34.73 (4 C), 88.67 (2 C ≡ C), 95.36 (2 C ≡ C), 120.93 (4 CH), 121.61 (2 C), 121.99 (2 C), 122.45 (2 CH), 124.13 (1 C), 125.20 (2 CH), 126.43 (4 CH), 127.17 (2 C), 127.50 (1 C), 128.89 (2 C), 130.59 (2 CH), 130.97 (2 C), 131.37 (2 C), 131.53 (2 C), 132.19 (4 CH), 136.14 (2 C),

137.81 (2 C), 150.88 (4 C). — MS (70 eV): m/z = 806 [M^+] (ber. 806.48).

$\text{C}_{62}\text{H}_{62}$ (807.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 90.98 H 7.78

Tab. 3. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen (in runden Klammern) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von 13. $U(\text{iso}) = [U(11) \cdot U(22) \cdot U(33)]^{1/3}$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U(\text{iso})$
C(1)	0.3285(3)	0.3865(1)	0.0051(4)	0.0584
C(2)	0.2589(4)	0.3694(2)	-0.1016(5)	0.0737
C(3)	0.2452(4)	0.3156(2)	-0.1219(5)	0.0799
C(4)	0.2972(4)	0.2783(2)	-0.0336(5)	0.0726
C(5)	0.5559(4)	0.2314(2)	0.3712(5)	0.0711
C(6)	0.6325(5)	0.2456(2)	0.4737(5)	0.0826
C(7)	0.6557(4)	0.2977(2)	0.4900(5)	0.0797
C(8)	0.6012(4)	0.3376(1)	0.4065(4)	0.0633
C(9)	0.4635(3)	0.3624(1)	0.2076(4)	0.0530
C(10)	0.4252(4)	0.2565(1)	0.1708(4)	0.0627
C(11)	0.4996(4)	0.2703(1)	0.2782(4)	0.0605
C(12)	0.5208(3)	0.3244(1)	0.2971(4)	0.0540
C(13)	0.3893(3)	0.3481(1)	0.0995(4)	0.0539
C(14)	0.3714(3)	0.2933(1)	0.0800(4)	0.0599
C(15)	0.3385(3)	0.4422(1)	0.0224(4)	0.0614
C(16)	0.3384(3)	0.4896(2)	0.0308(4)	0.0626
C(17)	0.3352(3)	0.5463(1)	0.0355(4)	0.0602
C(18)	0.2964(4)	0.5749(2)	-0.0784(4)	0.0704
C(19)	0.2927(4)	0.6285(2)	-0.0778(6)	0.0798
C(20)	0.3280(4)	0.6586(2)	0.0287(7)	0.0823
C(21)	0.3666(4)	0.6314(2)	0.1446(6)	0.0865
C(22)	0.3712(4)	0.5758(2)	0.1490(5)	0.0774
C(23)	0.3179(5)	0.7177(2)	0.0117(5)	0.1053
C(24)	0.3045(5)	0.7532(2)	0.1149(5)	0.1054
C(25)	0.2823(4)	0.8127(2)	0.0986(6)	0.0770
C(26)	0.3205(4)	0.8410(2)	0.0069(5)	0.0770
C(27)	0.2963(4)	0.8974(2)	0.0128(4)	0.0648
C(28)	0.2321(4)	0.9243(1)	0.1137(4)	0.0652
C(29)	0.1925(4)	0.8971(2)	0.2059(4)	0.0686
C(30)	0.2191(4)	0.8421(2)	0.1987(5)	0.0792
C(31)	0.3391(5)	0.9279(2)	-0.0881(5)	0.0806
C(32)	0.3153(7)	0.9879(2)	-0.0598(7)	0.1164
C(33)	0.4710(6)	0.9094(3)	-0.0929(7)	0.1176
C(34)	0.2800(7)	0.9156(3)	-0.2259(6)	0.1220
C(35)	0.1194(5)	0.9297(2)	0.3138(5)	0.0893
C(36)	0.1820(8)	0.9703(4)	0.3913(8)	0.1442
C(37)	0.0073(8)	0.9584(4)	0.2503(8)	0.1466
C(38)	0.095(1)	0.8957(4)	0.4165(9)	0.1628
C(15')	0.6235(4)	0.3910(2)	0.4289(4)	0.0622
C(16')	0.6407(3)	0.4363(2)	0.4463(4)	0.0633
C(17')	0.6586(3)	0.4905(1)	0.4612(4)	0.0596
C(18')	0.6193(4)	0.5245(2)	0.3598(4)	0.0719
C(19')	0.6332(4)	0.5764(2)	0.3695(5)	0.0767
C(20')	0.6871(4)	0.5990(1)	0.4808(5)	0.0726
C(21')	0.7280(4)	0.5653(2)	0.5850(5)	0.0738
C(22')	0.7149(4)	0.5117(2)	0.5772(4)	0.0695
C(23')	0.6932(4)	0.6571(2)	0.4789(5)	0.0929
C(24')	0.7490(4)	0.6825(2)	0.5764(5)	0.0943
C(25')	0.7540(4)	0.7411(2)	0.5750(5)	0.0777
C(26')	0.6940(4)	0.7778(2)	0.4862(5)	0.0788
C(27')	0.7043(4)	0.8323(2)	0.4966(5)	0.0734
C(28')	0.7811(4)	0.8478(2)	0.6009(5)	0.0710
C(29')	0.8418(4)	0.8119(2)	0.6912(5)	0.0750
C(30')	0.8257(4)	0.7594(2)	0.6756(5)	0.0793
C(31')	0.6385(5)	0.8732(2)	0.3991(5)	0.0961
C(32')	0.5669(1)	0.9205(5)	0.479(1)	0.1274
C(33')	0.723(1)	0.8928(7)	0.323(2)	0.1287
C(34')	0.5531(1)	0.8481(6)	0.302(1)	0.1061
C(35')	0.9242(5)	0.8296(2)	0.8048(5)	0.0986
C(36')	1.0451(8)	0.7956(5)	0.798(2)	0.1344
C(37')	0.9351(5)	0.8885(3)	0.810(1)	0.0944
C(38')	0.890(2)	0.8197(7)	0.9389(9)	0.1210
C(32'')	0.653(2)	0.9313(3)	0.438(2)	0.1321
C(33'')	0.5091(7)	0.874(1)	0.380(3)	0.1685
C(34'')	0.687(2)	0.8577(8)	0.265(1)	0.1615
C(36'')	1.015(1)	0.855(1)	0.756(2)	0.1479
C(37'')	0.849(1)	0.8720(8)	0.891(2)	0.1720
C(38'')	0.980(1)	0.7838(7)	0.892(2)	0.1499
N(39)	0.9378(5)	0.4324(3)	0.3430(6)	0.1412
C(40)	0.9839(5)	0.3883(2)	0.2624(7)	0.1065
C(41)	1.0324(6)	0.3975(2)	0.1531(6)	0.1085
C(42)	1.0391(6)	0.4491(3)	0.1281(6)	0.1144
C(43)	0.9925(6)	0.4934(2)	0.2096(7)	0.1227
C(44)	0.9417(6)	0.4845(3)	0.3180(6)	0.1091
N(45)	0.0556(6)	0.6377(2)	0.3367(7)	0.1565
C(46)	0.0746(6)	0.6463(3)	0.2095(6)	0.1193
C(47)	0.0587(6)	0.6982(3)	0.1715(6)	0.1148
C(48)	0.0207(6)	0.7422(2)	0.2565(6)	0.1114
C(49)	0.0008(6)	0.7341(2)	0.3829(6)	0.1171
C(50)	0.0168(7)	0.6823(3)	0.4218(6)	0.1183

1,8-Bis{4-[*(3,5-di-tert-butylphenyl)ethinyl/phenylethinyl}anthracen (16):* Aus 233 mg (1.0 mmol) **11** und 960 mg (2.6 mmol) **15**; Ausb. 284 mg (35%), Schmp. 278–281 °C, $R_f = 0.43$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 550 \text{ cm}^{-1}$ (m), 670 (w), 720 (s), 760 (s), 800 (m), 850 (vs), 890 (vs), 900 (w), 1120 (w), 1180 (w), 1260 (m), 1370 (m), 1600 (s), 3000 (vs). — $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , $\delta = 5.3$): $\delta = 1.26$ (s, 36H, CH_3), 7.38 (m, 6H, Aryl-H), 7.46–7.6 (m, 6H, Aryl-H), 7.66 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, Aryl-H), 7.87 (d, $^3J = 7$ Hz, 2H, Anthracen-H), 8.1 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2H, Anthracen-H), 8.56 (s, 1H, Anthracen-H), 9.57 (s, 1H, Anthracen-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.28$ (12 CH_3), 34.74 (4 C), 87.87 (2 C≡C), 89.56 (2 C≡C), 92.78 (2 C≡C), 94.78 (2 C≡C), 121.31 (2 C), 121.91 (2 C), 122.83 (1 C), 123.00 (2 CH), 123.71 (1 C), 123.96 (1 CH), 125.22 (2 CH), 125.91 (4 C), 127.62 (1 CH), 129.14 (2 CH), 130.98 (2 CH), 131.28 (2 C), 131.51 (2 C), 131.65 (12 CH), 150.75 (2 C). — MS (70 eV): $m/z = 802$ [M $^+$] (ber. 802.45).

$\text{C}_{62}\text{H}_{58}$ (803.15) Ber. C 92.71 H 7.28 Gef. C 92.20 H 7.05

Versuch zur thermischen Isomerisierung von 13: Eine Lösung von 40 mg (0.049 mmol) **13** in 50 ml trockenem *m*-Xylo wird unter Argon 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert man 40 mg Ausgangssubstanz.

Versuch zur thermischen Isomerisierung von 16: Eine Lösung von 40 mg (0.048 mmol) **16** in 50 ml trockenem Decalin wird unter Argon 36 h bei 140–150 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand dünnenschichtchromatographisch untersucht. Das Chromatogramm zeigt neben dem Edukt als Hauptanteil im Reaktionsgemisch vier zusätzliche Punkte. Die massenspektrometrische Untersuchung des Rohprodukts zeigt, daß eine Zersetzung des Edukts stattgefunden hat.

Versuch zur photochemischen Isomerisierung von 9: Durch eine Lösung von 27 mg **9** in 60 ml p.a. Toluol wird 2 h Argon geleitet. Anschließend wird die Lösung in die Bestrahlungsröhrchen der Dema-Karussel-Bestrahlungsapparatur gegeben und 7 h bei 5–30 °C mit einer Quecksilber-Lampe (Philips HPK 125) bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelbes Öl, das nach DC neben dem Edukt noch acht weitere Produkte enthält. Aufgrund der geringen Substanzmenge gelang eine Trennung der Produkte nicht.

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 13^[13]: $\text{C}_{62}\text{H}_{62} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; farblose Kristalle, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $M_r = 965.37$; $a = 1183.4(1)$, $b = 2527.8(2)$, $c = 1014.7(1)$ pm, $\alpha = 95.54(1)$, $\beta = 96.60(1)$, $\gamma = 77.80(1)$ °; $V = 2944.5(5) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.089$ g cm $^{-3}$; Cu- K_α ($\lambda = 1.5418$ Å); $\mu = 0.437$ mm $^{-1}$; $F(000) =$

1036; $T = 296 \pm 1$ K; Kristallabmessungen: $0.20 \times 0.25 \times 0.27$ mm; CAD4-Diffractometer (Enraf Nonius); Korrekturen: empirische Absorptions-Korrektur (DIFABS) mit minimalen und maximalen Korrektur-Koeffizienten 0.795 und 1.316; $2\Theta = 150^\circ$; 13663 gemessene, 11982 unabhängige Reflexe, 7003 mit $I > 3\sigma I$. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS gelöst. Voll-Matrix-Anisotrope Verfeinerung, $R = 0.110$, $R_w = 0.117$, $R_{\text{int}} = 0.040$, 667 Parameter. Restelektronendichte < 0.72 eÅ $^{-3}$. H-Atome wurden nicht verfeinert, sondern idealisiert berechnet. Zwei *tert*-Butylgruppen sind fehlgeordnet. Atomkoordinaten enthält Tab. 3.

- ^[1] Übersicht: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989.
- ^[2] C.-W. Chen, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4922.
- ^[3] R. Leppkes, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 404–405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 396–397; R. Leppkes, F. Vögtle, F. Luppertz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 926–933.
- ^[4] J. Rebek, Jr., J. S. Nowick, Q. Fung, T. Tjivikua, P. Ballester, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8831–8839.
- ^[5] D. S. Kemp, K. S. Petrakis, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5140–5143.
- ^[6] F. Vögtle, T. Papkalla, H. Koch, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1097–1103.
- ^[7] H. O. House, N. I. Ghali, J. L. Haack, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1807–1817.
- ^[8] H. Keller, E. Langer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **1976**, *107*, 949–963.
- ^[9] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183.
- ^[10] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630; W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280–2286.
- ^[11] F. Vögtle, C. Ohm, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 948–954; F. Vögtle, H. Schäfer, C. Ohm, *ibid.* **1984**, *117*, 955; C. Ohm, F. Vögtle, *ibid.* **1985**, *118*, 22–27; R. Wingen, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 676–689.
- ^[12] B. Hahn, B. Köpke, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 10–19.
- ^[13] 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-56264, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[43/92]

CAS-Registry-Nummern

- 1:** 14381-66-9 / **2:** 125716-40-7 / **3:** 140834-22-6 / **4:** 140834-23-7 / **5:** 36393-44-9 / *(E,E)-6a:* 140834-24-8 / *(E,Z)-6b:* 140834-33-9 / **7:** 140834-25-9 / **8:** 140834-26-0 / **9:** 140834-27-1 / **10:** 119796-31-5 / **11:** 78053-58-4 / *(E)-12a:* 140834-28-2 / *(Z)-12b:* 140834-34-0 / *(E,E)-13:* 140834-29-3 / *(R*,S*)-14:* 140834-30-6 / **15:** 140834-31-7 / **16:** 140834-32-8 / $\text{TMSC}\equiv\text{CH}$: 1066-54-2 / *p*-BrC₆H₄CHO: 1122-91-4