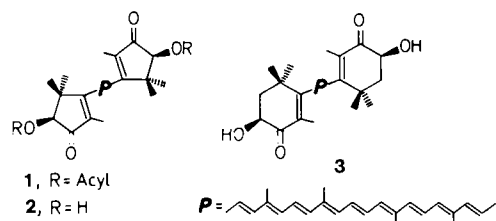


4,6,6-Trimethyl-4-cyclohexen-1,2,3-trion, ein Beitrag zur Biogenese von Norcarotinoiden**

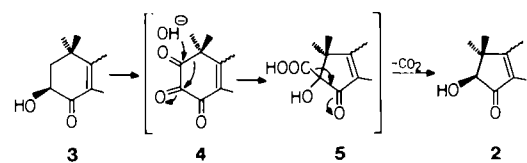
Von Jürgen Detering und Hans-Dieter Martin*

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Seeanemone *Actinia equina* kommt als rotes Pigment (3S,3'S)-Actinioerythrin **1**, der Ester von Actinioerythrol **2** (2,2'-Bisnorastaxanthin), vor^[1]. Als Biogeneseweg wurde die Benzilsäureumlagerung eines hochoxidierten Derivats von Astaxanthin **3** vorgeschlagen^[2,3]. Dieser Weg (Schema 1) soll als reaktive Zwischenstufe das vic-



Triketon **4** beinhalten, das, durch nucleophilen Angriff induziert, die Ringverengung zu **5** eingeht. Decarboxylierung schließlich soll zu **2** führen. Spätere Arbeiten formulieren den Angriff des Nucleophils an C-2 von **4**^[4].



Schema 1. Vorgeschlagener Biogeneseweg von 2 aus 3.

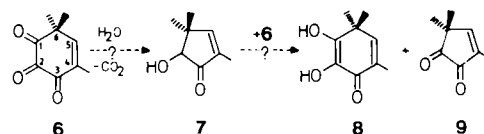
Aus diesem mechanistischen Vorschlag ergeben sich folgende Überlegungen und Fragen:

1. Die Chiralität von Astaxanthin **3** kann bei diesem Mechanismus nicht auf das Actinioerythrol **2** übertragen werden. Da das Triketon **4** bislang nicht beobachtet wurde, stellt sich die Frage, ob Astaxanthin möglicherweise während des gesamten Prozesses am gleichen Enzymkomplex gebunden bleibt^[4].

2. Wenn das hypothetische Triketon **4** tatsächlich eine diskrete Zwischenstufe ist, bestimmen seine Acceptor-eigenschaften die Orientierung des Angriffs des Nucleophils. Prinzipiell könnte dann jede der drei Carbonylgruppen angegriffen werden, denn a priori dürfte schwer zu entscheiden sein, welche der vier elektrophilen Positionen in **4** (drei Carbonylkohlenstoffatome, eine Michael-artige β -Position) je nach Reaktionsbedingungen die reaktivste sein wird. Welche Acceptor-eigenschaften charakterisieren also die unseres Wissens bislang unbekannte Cyclohexen-trioneinheit **4**?

3. Als *vic*-Triketon könnte **4** prinzipiell die Redoxdisproportionierung eingehen^[5]. Auf die Modellverbindung **6** angewendet (Schema 2), bedeutet dies zuerst eine Benzilsäureumlagerung und dann die Decarboxylierung zum Acyloin **7**, gefolgt von einer Redoxreaktion mit im Über-

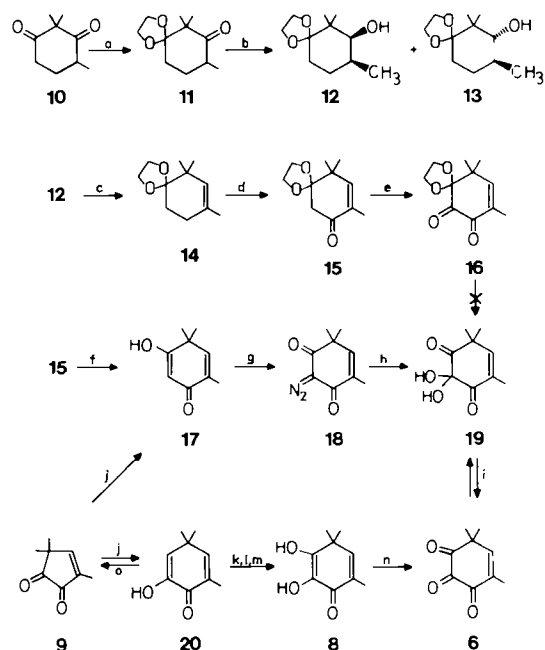
schaft vorhandenen **6** zum *aci*-Reduktion **8** und Diketon **9**. Die Carotinoidendgruppe von **2** könnte demnach auch über eine Verbindung vom Typ **9** durch enantioselective Reduktion entstehen; dies wäre eine Alternative zur Bildung von **2** aus **5**.



Schema 2. Möglicher Verlauf einer Redoxdisproportionierung des Triketons

Wir berichten im folgenden über die erste Synthese eines *vic*-Cyclohexentriions, der Verbindung **6**, und einige seiner Eigenschaften.

Zur Synthese von **6** gingen wir vom Diketon **10** aus^[6a], da bei dieser Ausgangsverbindung später auch der Einbau einer Polyenkette möglich sein sollte. Schema 3 zeigt die Syntheseschritte: **10** wird in der Position 1 zu **11** acetalisiert (75%), und **11** wird mit Lithiumaluminiumhydrid in THF reduziert. In 85% Ausbeute entsteht das Isomerengemisch **12/13** (3.3/1). Dabei fällt **13** als kristalliner Festkörper an und wird separiert. Der Alkohol **12** kann mit Phosphoroxychlorid zu **14** dehydratisiert werden (50%). Die Oxidation von **14** zu **15** gelingt mit *Collins* Reagens (40%). Aus **15** läßt sich mit SeO₂ das acetalisierte Triketon **16** in 30% Ausbeute herstellen. Die Umwandlung von **16** in das Hydrat **19** gelang bisher jedoch nicht. Bei Versuchen, **16** mit Mineralsäure-THF-Gemischen zu entacetalisieren, werden bis zu 80% unverändertes Acetal isoliert. Entaceta-



Schema 3. Synthese von **6**. Reagentien, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten: a) 1.5 Äquiv. Ethylenglycol, 1.2 Äquiv. $\text{HCl}(\text{OEt})_3$, *p*-TosOH (Katalysator), 20°C, 45 min, 75%. b) 0.5 Äquiv. LiAlH_4 , THF, 20°C, 4 h, 85%. c) 1.6 Äquiv. POCl_3 , Pyridin, 20°C, 4 h, 50%. d) 20 Äquiv. $\text{CrO}_3 \cdot 2$ Pyridin, CH_2Cl_2 , 20°C, 50 h, 40%. e) 1.0 Äquiv. SeO_2 , Eisessig, Rückfluß, 3 h, 30%. f) 15proz. H_2SO_4 , 20°C, 4 h, 85%. g) 1.0 Äquiv. *p*-TosN₃, 1.0 Äquiv. Et_3N , Et_2O : EtOH (1/1), 20°C, 5 h, 50%. h) 1.0 Äquiv. tBuOCl , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (11/1), 0°C, 20 min, 90%. i) 50°C, 0.001 Torr, 40–50%. j) Diazomethan in Ether (2 Äquiv. CH_2N_2)/4proz. KOH (1.4/1), 9 wird portionsweise eingetragen, 20°C, 45 min, 75%. k) 1.3 Äquiv. Me_3SiCl , 1.0 Äquiv. Pyridin, Benzol, 20°C, 3.5 h. l) 1.6 Äquiv. *m*-Chlorperbenzoesäure, *n*-Hexan, 20°C, 4 h. m) MeOH, HCl (Katalysator), 20°C, 4 h, 45% bezogen auf **20**. n) 1.0 Äquiv. DDQ, Benzol, 20°C, 3.5 h. o) 2.0 Äquiv. SeO_2 , Eisessig, Rückfluß, 3.5 h, 20%.

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. J. Detering
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der
Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Kleine und mittlere Ringe, 68. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. 67. Mitteilung: K. Hassenrück, H.-D. Martin, B. Mayer, *Chem. Ber.* 121 (1988) 373.

lisierung von **15** führt zum enolisierten 1,3-Diketon **17**^[6b] (85%), das in Chloroform im Tautomeren-Gleichgewicht zwischen zwei Enolstrukturen und einer Diketoform vorliegt. Diazogruppenübertragung liefert das Diazodiketon **18** (50%). Durch Behandlung mit *tert*-Butylhypochlorit in Acetonitril/Wasser (11/1) entsteht das Triketonhydrat **19**. Die Dehydratisierung von **19** durch Sublimation ist bei 50°C/0.001 Torr erfolgreich; das Triketon **6** wird in Form schmieriger, tiefroter Kristalle erhalten (40–50%), die an Luft augenblicklich unter Bildung des Hydrats **19** zerfließen. Die Struktur von **19** geht aus dem ¹³C-NMR-Spektrum hervor und belegt damit den Angriff des Nucleophils am mittleren Carbonylkohlenstoffatom von **6**.

6 kann auch noch – auf zwei Arten – aus dem bekannten Cyclopentendion **9**^[7] hergestellt werden. Die eine Route mündet bei **17** in die eben beschriebene ein, die andere macht vom zweiten Ringerweiterungsprodukt **20** Gebrauch. **9** reagiert mit Diazomethan^[8] in 75% Ausbeute zu einem Gemisch aus **17** und **20**^[9] (2:1). Die Trennung ist aufgrund der unterschiedlichen Acidität möglich: Ausschütteln der Lösung von **17/20** in Ether mit Na₂CO₃-Lösung entfernt **17**. Aus **20** wird durch Silylierung, Epoxidierung und Ringöffnung das *aci*-Redukton **8** gebildet (45%). Mit Dichlordicyan-*p*-benzochinon (DDQ) entsteht aus **8** nicht ganz reines **6**^[10], das sich aber gut für weitere Umsetzungen eignet (z. B. für Chinoxalinsynthesen^[11]).

Das Triketonhydrat **19** zeigt nicht das zu erwartende Reaktionsverhalten einer von Redoxprozessen^[5] begleiteten Ringverengung gemäß Schema 2. Weder thermisch, noch in alkalischem oder saurem Milieu entstehen aus **19** die Verbindungen **8** und **9**; es werden nur undefinierte Zersetzungsprodukte erhalten. Andererseits ist eine Ringverengung von **20** zu **9** beim Erhitzen mit Selendioxyd in Eisessig zu beobachten (20%). Vermutlich wird **20** zuerst zu **6** oxidiert, das nach der Ringverengung zu **7** schließlich durch Selendioxyd noch zu **9** dehydriert wird. Aus diesen Beobachtungen kann der Schluß gezogen werden, daß die spontane Redoxdisproportionierung (d. h. Ringverengung und Redoxreaktion gemäß Schema 2) für Triketone des Strukturtyps **6** keine oder eine nur untergeordnete Rolle spielt. Aufgrund der Labilität und Zersetzlichkeit von **6** erscheint ein Auftreten der Spezies **4** als freies, achirales, längerlebiger Intermediat nicht sehr wahrscheinlich. Die eingangs erwähnte, in ^[4] vorgestellte Hypothese der Actinoerythrolbildung ist eine plausible Alternative zum Bildungsweg über das freie Triketon. Neben einem Angriff des Nucleophils wie in Schema 1 sollte auch der Angriff am mittleren Carbonylkohlenstoff diskutiert werden, in Analogie zur Hydratbildung **19**.

Unter den spektroskopischen Daten von **6** sind neben den Anregungsenergien und chemischen Verschiebungen (Tabelle 1) die Ionisierungsenergien von Interesse. Sie ermöglichen eine Aussage hinsichtlich der „lone-pair“-Aufspaltungen (Abb. 1). Bei gesättigten sechsgliedrigen *vic*-Triketonen ist die dritte lone-pair-Ionisierung oft nicht

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **12–19**, **6** und **8**. ¹H-NMR: 80 MHz, CDCl₃/TMS; ¹³C-NMR: 25.2 MHz, CDCl₃/TMS.

12 : Kp = 62–63°C (0.06 Torr); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3540, 1440, 1105, 1055, 970 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 0.97 (d, ³ J = 6.5 Hz, 3 H), 1.02 (s, 3 H), 1.07 (s, 3 H), 1.33–2.05 (m, 5 H), 2.93 (d, ³ J = 10.2 Hz, 1 H; OH), 3.21 (dd, ³ J = 10.2, 2.5 Hz, 1 H), 3.95 (mc, 4 H); korrekte C,H-Analyse
13 : Fp = 103°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400, 1445, 1130, 1045, 985 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 0.98 (s, 6 H), 1.00 (d, ³ J = 6.0 Hz, 3 H), 1.32–1.78 (m, 5 H), 1.80 (d, ³ J = 5.0 Hz, 1 H; OH), 3.15 (dd, ³ J = 10.0, 5.0 Hz, 1 H), 3.93 (s, 4 H); korrekte C,H-Analyse
14 : Kp = 40–42°C (0.07 Torr); ¹ H-NMR: δ = 1.03 (s, 6 H), 1.67 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 1.80 (mc, 2 H), 2.12 (mc, 2 H), 3.99 (s, 4 H), 5.12 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H); korrekte C,H-Analyse
15 : Fp = 83–84°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1670, 1635 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.18 (s, 6 H), 1.77 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 2.73 (s, 2 H), 4.00 (s, 4 H), 6.45 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H); korrekte C,H-Analyse
16 : Fp = 88–89°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745, 1672, 1625 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.23 (s, 6 H), 1.90 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 4.05 (s, 4 H), 6.70 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H); UV/VIS (<i>n</i> -Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 442 (1.328), 260 (3.633) nm; korrekte C,H-Analyse
17 : Fp = 158–159°C (159–160°C [6b]); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300–2200, 1655, 1580, 1525 cm ⁻¹ ; IR (CHCl ₃): $\tilde{\nu}$ = 3400, 2200, 1720, 1665, 1585 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: a) 1,3-Diketoform: δ = 1.33 (s, 6 H), 1.88 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 3.55 (s, 2 H), 6.63 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H); b) Enolform: δ = 1.26 (s, 6 H), 1.86 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 5.58 (s, 1 H), 6.34 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H), 9.80 (br. s, 1 H)
18 : Fp = 43–44°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2135, 1665, 1650, 1625 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.33 (s, 6 H), 1.94 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 6.42 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H); korrekte C,H,N-Analyse
19 : IR (CH ₂ Cl ₂): $\tilde{\nu}$ = 1732, 1682, 1635 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.44 (s, 6 H), 1.93 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 4.95 (br. s, 2 H), 6.65 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H); ¹³ C-NMR: δ = 15.9 (qd; CH ₃ an C-4), 26.2 (qm; 2 × CH ₃), 45.8 (m; C-6), 91.2 (s; C-2), 130.6 (m; C-4), 151.5 (dm; C-5), 193.8 (dq; C-3), 204.8 (m; C-1) (Bezifferung wie bei 6 in Schema 2; Derivat: Chinoxalin wie unter 6 beschrieben)
6 : Schmelzbereich: 65–75°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1715, 1680 (sh), 1670, 1620 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.45 (s, 6 H), 2.03 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 6.91 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H); ¹³ C-NMR: δ = 15.8 (qd; CH ₃ an C-4), 25.7 (qm; 2 × CH ₃), 49.3 (m; C-6), 136.4 (m; C-4), 153.7 (dm; C-5), 182.4 (m; C-3), 183.5 (s; C-2), 195.1 (m; C-1); MS: <i>m/z</i> 166 (<i>M</i> ⁺), 138 (<i>M</i> ⁺ – CO), 110 (<i>M</i> ⁺ – 2 CO), 95, 86, 82 (<i>M</i> ⁺ – 3 CO), 67; UV/VIS (CH ₂ Cl ₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 537 (1.397), 301 (3.041), 247 (3.903) nm; vertikale Ionisierungsenergien <i>I</i> _v = 9.16, 10.18, 10.51, 11.56 eV; Chinoxalinderivat mit 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin: Fp = 159–161°C; korrekte C,H,N-Analyse
8 : 8 fällt als zähviskoses, zersetzliches Öl an, das ohne weitere Reinigung direkt zu 6 oxidiert wird. IR (CHCl ₃): $\tilde{\nu}$ = 1640, 1590 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR: δ = 1.35 (s, 6 H), 2.00 (d, ⁴ J = 1.3 Hz, 3 H), 6.17 (q, ⁴ J = 1.3 Hz, 1 H), 6.85 (br. s, 2 H); ¹³ C-NMR: δ = 15.5 (qd; CH ₃ an C-4), 25.0 (qm; 2 × CH ₃), 39.3 (m; C-6), 129.4 (q; C-4), 129.5 (s; C-2), 147.5 (dm; C-5), 161.0 (m; C-1/C-3), 179.8 (m; C-1/C-3) (Bezifferung wie bei 6)

eindeutig von σ -Orbital-Ionisierungen zu unterscheiden, die im gleichen Energiebereich liegen. Dies ist beim gesättigten Triketon **21**^[12] der Fall: Eine Entscheidung darüber, ob die dritte n-Ionisierung der Bande bei 11.35 oder der bei 12.12 eV im Photoelektronenspektrum zuzuordnen ist, war bisher nicht möglich. Der Vergleich mit dem He(I α)-PE-Spektrum von **6** beseitigt die Unsicherheit, da wegen der π -Bindung in **6** dessen σ -Orbital-Ionisierungen bei höheren Energien liegen als die von **21**. Nur die Ionisierung von **21** bei 11.35 eV ist mit einer der drei lone-pair-Ionisierungen von **6** korrelierbar. Bei dieser Zuordnung treten dann auch folgerichtig alle drei n-Banden von **21** bei 0.1–0.2 eV geringeren Ionisierungsenergien auf als die entsprechenden Banden von **6**. Dies ist auf den induktiven Effekt der Doppelbindung zurückzuführen^[13].

Eingegangen am 4. Dezember 1987,
ergänzte Fassung am 15. Februar 1988 [Z 2525]

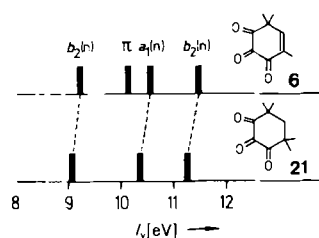


Abb. 1. Vergleich der vertikalen n-Ionisierungsenergien *I*_v(He(I α)-PE-Spektrum) von **6** und **21**. Die Symmetriebezeichnungen beziehen sich auf die C_{2v}-Symmetrie der (CO)₂-Einheit.

[1] S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, C. R. Enzell, G. W. Francis, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 3290.

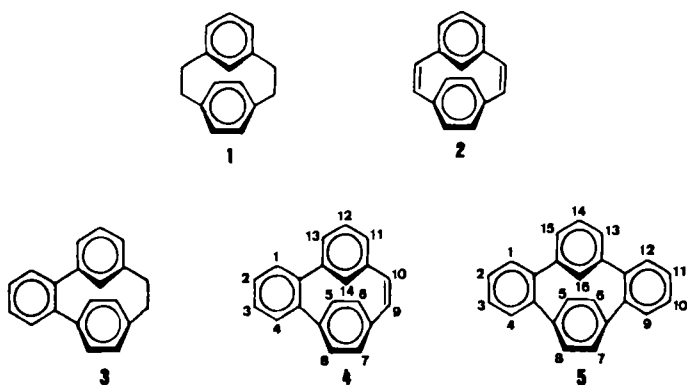
[2] S. Hertzberg, S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1714.

- [3] R. Holz, A. P. Leftwich, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 128; B. C. L. Weedon in O. Isler (Hrsg.): *Carotenoids*, Birkhäuser, Basel 1971, S. 40.
- [4] R. Buchecker in G. Britton, T. W. Goodwin (Hrsg.): *Carotenoids Chemistry and Biochemistry*, Pergamon, Oxford 1982, S. 175; T. W. Goodwin, *The Biochemistry of the Carotenoids*, Vol. 2, 2. Aufl., Chapman and Hall, London 1984, S. 38.
- [5] B. Eistert, G. Bock, E. Kosch, F. Spalink, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1451; M. B. Rubin, *Chem. Rev.* 1975, 177.
- [6] a) J. H. Hargreaves, P. W. Hickmott, B. J. Hopkins, *J. Chem. Soc. C* 1968, 2599; b) C. S. Gibson, A. R. Penfold, J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.* 1930, 1184.
- [7] M. Kummer, G. Martin, H.-D. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1018; H.-D. Martin, M. Kummer, G. Martin, J. Bartsch, D. Brück, A. Heinrichs, B. Mayer, S. Röver, A. Steigel, D. Mootz, B. Middelhaue, D. Scheutzw, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1133.
- [8] B. Eistert, R. Müller, I. Mussler, H. Selzer, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2429.
- [9] L. De Buyck, Y. Zi-Peng, R. Verné, N. De Kimpe, N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94 (1985) 75.
- [10] Die quantitative Abtrennung von nicht umgesetztem DDQ und dem entsprechenden Hydrochinon gelang bislang nicht.
- [11] Mit 4,5-Dimethyl-1,2-phenyldiamin entstehen zwei isomere Chinoxaline (35% bezogen auf **8**), von denen eines durch fraktionierende Kristallisation rein erhältlich ist (Fp = 159–161°C).
- [12] P. Bischof, R. Gleiter, P. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2130; R. Gleiter, P. Hofmann, P. Schang, A. Sieber, *Tetrahedron* 36 (1980) 655.
- [13] R. Gleiter, W. Dobler, M. Eckert-Maksic, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 123.

Synthese und Konformationsverhalten von Dibenzo[2.2]metaparacyclophanen**

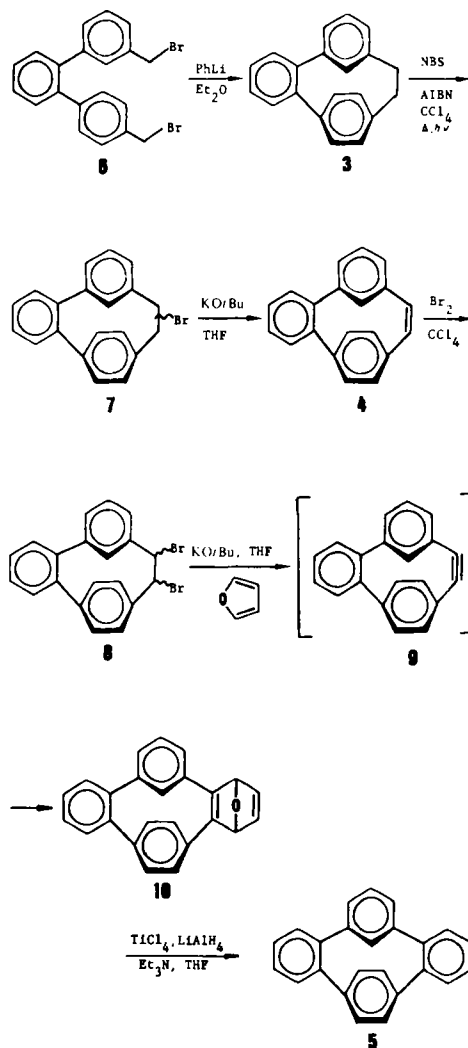
Von Timothy Wong, Siu Shing Cheung und Henry N. C. Wong*

Bereits vor zwei Jahrzehnten veröffentlichten Cram et al.^[2,3] die Synthese von [2.2]Metaparacyclophan **1**. Temperaturabhängige NMR-Studien^[4] zeigten, daß die Signale der *p*-Phenylprotonen von **1** aufgrund einer Konformationsänderung des Moleküls bei 146°C koaleszieren; dies entspricht $\Delta G_c^\ddagger = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[4]. [2.2]Metaparacyclophan-1,9-dien **2** hingegen hat eine Koaleszenztemperatur $T_c = -96^\circ\text{C}$, woraus $\Delta G_c^\ddagger = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ resultiert^[5]. Wir interessierten uns nun für das Konformationsverhalten der benzoanellierten Verbindungen **3**, **4** und **5** und berichten



hier über die Synthese von **4** und **5** sowie über temperaturabhängige NMR-Studien an diesen Verbindungen.

Benzo[2.2]metaparacyclophan **3** wurde erstmals von Vögtle et al. durch mehrstufige Synthese aus 3,4''-Bis(bromomethyl)-1,1':2',1''-terphenyl **6** erhalten^[7]. Bei **3** beträgt T_c 116°C und ΔG_c^\ddagger 75 kJ mol⁻¹^[7]. Es gelang uns, **3** in einem Schritt herzustellen: Die durch Phenyllithium induzierte Kupplung von **6**^[7,8] ermöglichte die Isolierung von **3** mit 44% Ausbeute. Die physikalischen und spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^[7]. Bromierung^[8] von **3** durch *N*-Bromsuccinimid (NBS) in CCl₄ in Gegenwart von Azoisobutyronitril (AIBN) lieferte ein Gemisch von Monobromiden **7** mit 43% Ausbeute (Fp = 119–123°C). Dieses Isomerengemisch wurde unreinigt mit KO^tBu dehydrobromiert, wobei Benzo[2.2]metaparacyclophan-9-en **4** als einziges isolierbares Produkt entstand (86% Ausbeute)^[8]. **4** bildet farblose Kristalle (aus Hexan), die bei 90–91°C schmelzen^[9].



Mit Brom lieferte **4** die isomeren Dibromide **8** mit 90% Ausbeute [MS: m/z 412 (M^\oplus), 414 ($M^\oplus + 2$), 416 ($M^\oplus + 4$)]. Die Dibromide **8** wurden nicht getrennt, sondern in Gegenwart von Furan direkt mit KO^tBu dehydrobromiert. Die Reaktion zu den isomeren Epoxiden **10** (mit 53% Ausbeute isoliert) verlief vermutlich über die Spezies **9**^[11,10,11] mit CC-Dreifachbindung. Das Gemisch der Isomere **10** [Fp > 300°C, MS: m/z 320 (M^\oplus)] ließ sich ohne weitere Trennung desoxygenieren^[12]; danach wurde die Titeler-

* Dr. H. N. C. Wong [1], T. Wong, S. S. Cheung
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong
Shatin, New Territories (Hong Kong)

** Arene Synthesis by Extrusion Reaction, 13. Mitteilung. Die Autoren danken den Herren Y. H. Law, K. W. Kwong und C. W. Fung für Hilfe beim Messen der 250 MHz-¹H-NMR-Spektren und der Massenspektren. S. S. C. dankt der Croucher Foundation (Hong Kong) für ein Stipendium. 12. Mitteilung: C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 462.