

lig verschiebt. Der erste Schritt dieser Reaktion ist vermutlich ein Metall-Metall-Charge-Transfer(MMCT)-Übergang, dem die Abspaltung eines Hg-Atoms und die Umlagerung des Clusterkerns folgen. Die niedrige Quantenausbeute (0.004–0.005) für diesen Prozeß bei Bestrahlung im Bereich von 458–514 nm<sup>[12]</sup> rührt wahrscheinlich daher, daß diesem Cluster auch ohne Reaktion viele Wege für eine Desaktivierung offenstehen; sie könnte aber auch ein Zeichen für die Effizienz der thermischen Rückreaktion sein, bei der sich das Edukt während der Dauer der Bestrahlung zurückbildet.

Die Dianionen **1** und **2** lassen sich durch Silbersalze oxidieren, wobei man die Radikal-Monoanionen [Os<sub>18</sub>Hg<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(CO)<sub>42</sub>]<sup>•-</sup> **3** bzw. [Os<sub>18</sub>Hg<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO)<sub>42</sub>]<sup>•-</sup> **4** erhält, die extrem luftempfindlich sind und an feuchter Luft sofort wieder zu den Dianionen reduziert werden<sup>[5a]</sup>. Die beiden Monoanionen sind untereinander über einen Satz ähnlicher photochemischer Hg-Eliminierungs- und thermischer Hg-Reinsektionsreaktionen verbunden wie **1** und **2**. Die Cluster **1**–**4** sind daher in einem reversiblen Redox-/photochemischen Cyclus miteinander verknüpft (Abb. 3).

Eingegangen am 6. Juni 1990 [Z 4001]

- [1] a) M. A. Gallop, B. F. G. Johnson, J. Lewis, A. McCamley, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1071; b) J. L. Graff, M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* 63 (1982) 63; c) J. Malito, S. Markiewicz, A. J. Poe, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 4335; d) J. G. Bentsen, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4518; e) J. G. Bentsen, M. S. Wrighton, *ibid.* 109 (1987) 4530; f) M. F. Desrosiers, D. A. Wink, R. Trautmann, A. E. Friedmann, P. C. Ford, *ibid.* 108 (1986) 1917.
- [2] H. Bantel, B. Hansert, A. K. Powell, M. Tasi, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1059.
- [3] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 110. Das Ru-Analogon wurde ebenfalls dargestellt und wird gegenwärtig untersucht, siehe P. J. Bailey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *ibid.* 1989, 1513.
- [4] Das Negativionen-FAB-Massenspektrum der Salze dianionischer Cluster zeigt ein charakteristisches Peakmuster: Dianion, Monoanion, (Dianion + Kation) und (in Ausnahmefällen) das Molekülion. Für **1** und **2** wurden die häufigsten Isotopomere für die Clusteranionen gefunden bei: **1** Dianion *m/z* 2615 (simuliert 2615), Monoanion *m/z* 5228 (simuliert 5230), **2** Dianion *m/z* 2514 (simuliert 2514.5), Monoanion *m/z* 5028 (simuliert 5029).
- [5] a) IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [cm<sup>-1</sup>]: **1**:  $\tilde{\nu}$  = 2072 (m), 2057 (s), 2005 (s); **2**:  $\tilde{\nu}$  = 2064 (s), 2057 (vs), 2007 (s); **3**:  $\tilde{\nu}$  = 2085 (m), 2072 (s), 2022 (s); **4**:  $\tilde{\nu}$  = 2081 (s), 2073 (vs), 2022 (s). b) <sup>13</sup>C-NMR (mit 50% <sup>13</sup>C angereicherte Proben, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 295 K): **1**:  $\delta$  = 185.7 (6 CO), 184.9 (6 CO), 177.7 (12 CO, <sup>2</sup>J(<sup>199</sup>Hg<sup>13</sup>C) = 56 Hz), 175.6 (18 CO, die CO-Gruppen der überdachenden Os(CO)<sub>3</sub>-Einheiten sind auf der NMR-Zeitskala bei 295 K äquivalent); **2**:  $\delta$  = 185.8 (6 CO), 185.7 (6 CO), 179.7 (12 CO, <sup>2</sup>J(<sup>199</sup>Hg<sup>13</sup>C) nicht aufgelöst), 176.0 (18 CO), 411 (interstitielles Carbide).
- [6] Experimentelles: Eine gerührte Lösung von 50 mg [PPN]<sub>2</sub> · **2** (0.0082 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit einer 250W-Wolframlampe bestrahlt, wobei das Reaktionsgefäß von außen mit Wasser gekühlt wurde. Nach ca. 10 Minuten fiel metallisches Quecksilber aus. Wie aus den IR-Spektren hervorging, war die Reaktion nach 40–50 Minuten beendet. Innerhalb dieser Zeit änderte sich die Farbe der Lösung von Tiefviolett nach einem viel weniger intensiven Burgunderrot. Nach Abfiltrieren des Quecksilbers wurde die Lösung auf 20 mL eingeeengt und das Produkt durch langsames Eindiffundieren von Diethylether über die Gasphase auskristallisiert. Schwarze Kristalle, Ausbeute 45.5 mg (92%).
- [7] Kristalldaten für [PPN]<sub>2</sub> · **2**: (C<sub>116</sub>H<sub>60</sub>O<sub>42</sub>Hg<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Os<sub>18</sub>P<sub>4</sub>) triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2), *a* = 18.711(4), *b* = 16.379(3), *c* = 11.724(2) Å,  $\alpha$  = 111.242(2),  $\beta$  = 84.284(1),  $\gamma$  = 105.944(2)°, *M* = 6102.41, *V* = 3220.08 Å<sup>3</sup>, *Z* = 1,  $\rho_{\text{calc}}$  = 3.147 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 2694, *R* = 0.0938 für 3537 Reflexe mit *I*/ $\sigma$ (*I*) > 3.0, Absorptionskorrektur [ $\mu$ (MoK $\alpha$ ) = 201.6 cm<sup>-1</sup>]. Die erhaltenen Kristalle zeigten eine relativ schwache Beugung, was auf eine merkliche Fehlordnung der [PPN]-Gegenionen zurückzuführen ist. Relativ große Temperaturfaktoren für Os(9) und Hg scheinen auf einer leichten Fehlordnung des Clusterdianions, die nicht aufgelöst werden konnte, zu beruhen. Dennoch sind die Strukturcharakteristika des Clusters gesichert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [8] B. Hämmerle, E. P. Müller, D. L. Wilkinson, G. Müller, P. Peringer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1527.
- [9] K. Brodersen, G. Göbel, G. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 575 (1989) 145.
- [10] a) C. A. Ghilardini, S. Midollini, S. Moneti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 865; b) A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7672.
- [11] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, unveröffentlicht.
- [12] L. H. Gade, B. F. G. Johnson, T. Kotch, A. J. Lees, J. Lewis, unveröffentlicht.

## $\alpha$ -Umpolung von Ketonen über Enol-Radikalkationen, eine mechanistische Studie\*\*

Von Michael Schmittle\*, Ahmed Abufarag, Olaf Luche und Michael Levis

Zahlreiche MO-Berechnungen<sup>[1]</sup> und massenspektrometrische Studien<sup>[2]</sup> belegen, daß einfache Enol-Radikalkationen in der Gasphase erheblich stabiler sind als die tautomeren Keto-Ionen, ganz im Gegensatz zur Stabilitätsabfolge der neutralen Spezies<sup>[3]</sup> (Abb. 1). Die Umkehrung der Ther-

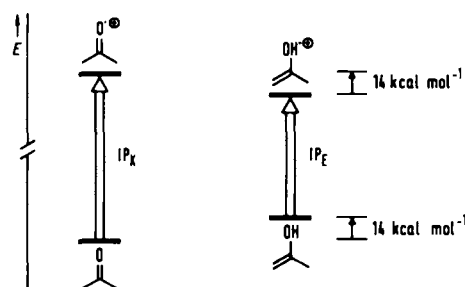


Abb. 1. Relative Energien von Aceton und dem tautomeren Propen-2-ol als Neutralkationen und als Radikalkationen in der Gasphase<sup>[2]</sup>.

modynamik des Keto/Enol-Gleichgewichts durch Einelektronenoxidation gilt, wie am Beispiel von stabilen Enolen gezeigt werden konnte<sup>[4]</sup>, auch in Lösung. So sind die Radikalkationen  $\beta,\beta$ -dimesitylsubstituierter Enole in Acetonitril bis zu 25 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als die der tautomeren Ketone.

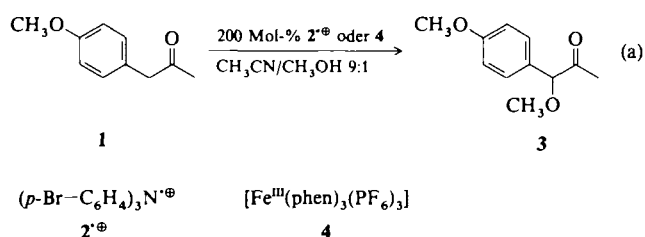
Hieraus ergeben sich interessante Perspektiven für neue synthetische Verfahren. Durch gezielte Wahl des Oxidationsmittels kann, ausgehend vom Keton, das im Gleichgewicht in geringer Menge vorliegende Enol selektiv oxidiert und das resultierende Radikalkation durch Nucleophile abgefangen werden. Falls die Enolisierung schnell genug abläuft (Säure- oder Basenkatalyse), könnte auf diese Weise die Carbonylverbindung quantitativ über Enol-Radikalkationen umgesetzt werden.

Für erste Studien zu dieser projektierten Reaktion diente die Umsetzung von 1-(*p*-Methoxyphenyl)propan-2-on **1**, das nur einen Enolgehalt von ca. 10<sup>-4</sup> % 1-(*p*-Methoxyphenyl)propen-2-ol aufweist<sup>[5]</sup>, mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat **2**<sup>•+</sup>. Die direkte Einelektronenoxidation von **1** (*E*<sub>p</sub> = 1.67 V<sup>[6]</sup>) durch **2**<sup>•+</sup> (*E*<sub>1/2</sub> = 1.06 V<sup>[7]</sup>) ist so stark endergonisch, daß Reaktionen selbst

\*] Dr. M. Schmittle, A. Abufarag, O. Luche, Dipl.-Chem. M. Levis  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

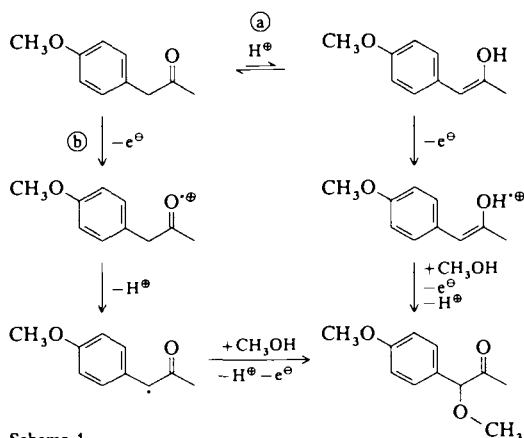
\*\*] Enol-Radikalkationen in Lösung, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg (Fr-NW 31) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium an M. S.) gefördert. Wir danken Herrn Prof. C. Rüchardt für die Förderung unserer Arbeiten und Frau Dr. Morat für engagierte Mitarbeit. – 1. Mitteilung: [4].

bei schnellen Folgereaktionen von  $1^{\oplus}$  nur langsam ablaufen sollten. Hingegen dürfte das Oxidationspotential des Enols von **1** unter 1 V liegen<sup>[8]</sup>, wodurch dessen schnelle Oxidation durch  $2^{\oplus}$  gewährleistet ist. Die Umsetzung von **1** mit 200 Mol-%  $2^{\oplus}$  in Acetonitril/Methanol 9:1 ergibt nach 14 min 56% **3**<sup>[9]</sup> [Gl. (a)]. Daneben werden noch <9% *p*-Anisaldehyd und <5% 1-(*p*-Methoxyphenyl)propan-1,2-dion gebildet. Vergleichbare Ausbeuten an **3** (49%) erhält



man mit 200 Mol-% Tris(*o*-phenanthrolin)eisen(III)-(hexafluorophosphat **4**. Dieser Befund stützt die Annahme von Einelektronenoxidationschritten im Reaktionsverlauf, da **4** ( $E_{1/2} = 1.09$  V) durch die Arbeiten von *Kochi* et al. als Outer-Sphere-Oxidationsmittel bekannt ist<sup>[10]</sup>.

Die erhaltenen Produkte sind in Einklang mit dem angenommenen Reaktionsverlauf: Die während der Reaktion freigesetzte Säure katalysiert die Enolisierung von **1**, das Enol wird selektiv oxidiert und durch Methanol abgefangen (Schema 1, Weg a). Ebenfalls plausibel wäre der zur gut bekannten, oxidativen Funktionalisierung von Alkylarenen analoge Reaktionsweg<sup>[11]</sup> (Weg b). Bekanntlich kann diese Reaktion trotz stark endergonischer Elektronentransferschritte effektiv ablaufen.



Schema 1.

Kontrollversuche ermöglichen eine Unterscheidung der beiden Reaktionshypothesen: Nach Weg b wird im Anschluß an einen stark endergonischen Elektronentransferschritt das Keto-Radikalkation deprotoniert. Durch Zusatz einer Base sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion folglich zunehmen oder zumindest gleich bleiben. Tatsächlich läuft die Umsetzung von **1** mit  $2^{\oplus}$  in Gegenwart von 200 Mol-% 2,6-Di-*tert*-butylpyridin aber erheblich langsamer ab (nach 5 h nur 8% Ausbeute an **3** neben 58% unumgesetztem **1**)<sup>[12]</sup>. Diese Befunde schließen Weg b aus, sind aber mit Weg a in Einklang, da durch Basenzusatz die säurekatalysierte Enolisierung unterbunden wird<sup>[13]</sup>.

Zusätzliche Argumente gegen Weg b liefert der Verlauf der Umsetzung von 3-(*p*-Methoxyphenyl)butan-2-on **5** ( $E_p =$

1.69 V) mit Ammoniumylsalzen. Durch Ammoniumylsalze unterschiedlicher Oxidationsstärke<sup>[14]</sup> kann gezielt die direkte Oxidation von **5** gegenüber der säurekatalysierten Enolisierung unterdrückt oder beschleunigt werden [Gl. (b), Tabelle 1].

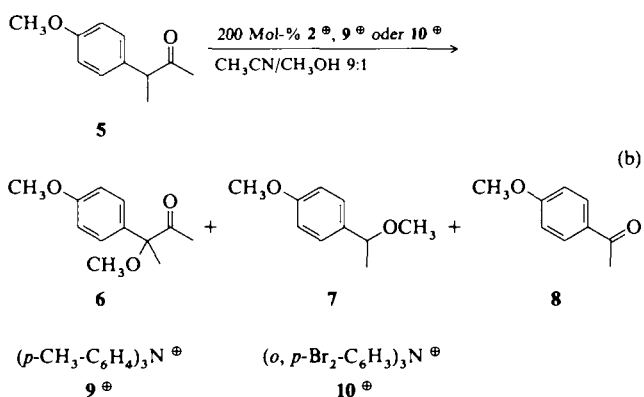


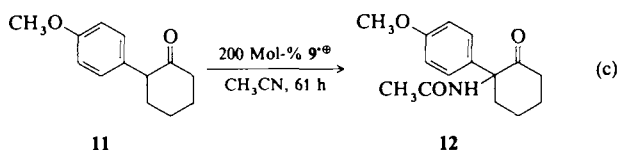
Tabelle 1. Produkte der Umsetzung von **5** mit Ammoniumylsalzen (200 Mol-%) in Acetonitril/Methanol 9:1 bei Raumtemperatur. Die Ausbeuten und Reaktionszeiten sind Mittelwerte aus mindestens drei unabhängigen Versuchen.

Ammoniumylsalz	$E_{1/2}(\text{SCE})$ [14] [V]	<b>6</b> [%]	<b>7</b> [%]	<b>8</b> [%]	<b>5</b> [%]	$t$ [12]
$9^{\oplus}$ [a]	0.76	78	<1	<1	5	33 h
$2^{\oplus}$ [a]	1.06	30	10	6	29	153 min
$10^{\oplus}$ [a]	1.50	<1	7	6	41	25 s

[a] Als Hexachloroantimonat.

Die Produktanalyse zeigt deutlich, daß bei Einsatz von starken Ammoniumylsalzen der Anteil an **6** stark sinkt und Spaltungsprodukte wie **7** und **8** vermehrt entstehen<sup>[9, 15]</sup>. Offensichtlich wird  $5^{\oplus}$  unter den Reaktionsbedingungen nicht deprotoniert, wie nach Weg b erforderlich, sondern es erleidet einen C-C-Bindungsbruch. Auf der anderen Seite führt die Verwendung eines schwach oxidierenden Ammoniumylsalzes zu hohen Ausbeuten an **6**; hier kann die direkte Oxidation von **5** nicht mehr mit der säurekatalysierten Enolisierung und der nachfolgenden Oxidation des Enols konkurrieren.

Durch die Verwendung von Alkoholen als Nucleophile müssen zusätzlich zu den beiden oben diskutierten Mechanismen noch weitere Reaktionswege in Betracht gezogen werden, die berücksichtigen, daß neben Keton und tautomere Enol auch noch Enolether und Ketale in geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegen können<sup>[16]</sup>. Daß jedoch Ketale und Enolether nicht notwendige Zwischenstufen der Umpolungsreaktion sind, konnte durch Umsetzung von 2-(*p*-Methoxyphenyl)cyclohexanon **11** ( $E_p = 1.63$  V) mit 200 Mol-%  $9^{\oplus}$  in reinem Acetonitril gezeigt werden: In 74% Ausbeute entsteht **12** [Gl. (c)].



Die Untersuchungen zeigen, daß Ketone wie **1** und **5**, deren Enolisierungsneigung gering ist, über ihre Enol-Radikalkationen in  $\alpha$ -Stellung methoxyliert werden können. Hierbei ist noch unklar, wie die Enol-Radikalkationen letztendlich

zu den Produkten weiterreagieren<sup>[17]</sup>. Untersuchungen zur detaillierten mechanistischen Aufklärung und zur Anwendungsbreite dieser neuartigen Umpolungsreaktion von Ketonen, insbesondere im Vergleich mit literaturbekannten Methoden<sup>[18]</sup>, sind bereits in Gang.

Eingegangen am 11. Mai 1990 [Z 3950]

CAS-Registry-Nummern:

1, 122-84-9; 2<sup>⊕</sup>, 24964-91-8; 3, 21165-40-2; 4, 28277-57-8; 5, 7074-12-6; 6, 104741-73-3; 7, 77525-91-8; 9<sup>⊕</sup>, 65644-87-3; 10<sup>⊕</sup>, 58047-17-9; 11, 37087-68-6; 12, 128973-49-9.

- [1] N. Heinrich, F. Louage, C. Lifshitz, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8183; N. Heinrich, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *ibid.* **108** (1986) 593; W. J. Bouma, J. K. MacLeod, L. Radom, *ibid.* **101** (1979) 5540.
- [2] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1591; *ibid.* **104** (1982) 2648.
- [3] J. Toullec, *Adv. Phys. Org. Chem.* **18** (1982) 1; F. Turecek, L. Rabec, J. Korvola, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7984.
- [4] M. Schmittel, U. Baumann, *Angew. Chem.* **102** (1990) 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 541.
- [5] J. R. Keeffe, A. J. Kresge, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8201.
- [6] Die angegebenen Oxidationspotentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE); sie wurden in Acetonitril (100 mV s<sup>-1</sup>) bestimmt: 2–3 mM 1 oder 5, 0.1 M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat, Ferrocen als Referenz.
- [7] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **113** (1980) 577.
- [8] Die Oxidationspotentiale β,β-dimesitylsubstituierter Enole [4] liegen um ca. 1 V unter denen der tautomeren Ketone. Unter der Annahme gleicher Oxidationspotentialdifferenzen für 1 in Enol- und Ketoform sollte E<sub>p</sub>(Enol) weit unter 1 V (SCE) liegen.
- [9] Eine 30 mM Lösung des Ketons in Acetonitril/Methanol 9:1 wird bei Raumtemperatur mit 200 Mol-% 2<sup>⊕</sup> so lange gerührt, bis die blaue Farbe des Ammoniumylsalzes verschwindet. Die Produkte wurden spektroskopisch und durch Vergleich mit authentischen Substanzen charakterisiert.
- [10] C. L. Wong, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5593.
- [11] E. Baciocchi, A. Dalla Cort, L. Ebersson, L. Mandolini, C. Rol, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4544; C. J. Schlessner, J. K. Kochi, *ibid.* **49** (1984) 3142; L. Ebersson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3192; E. Baciocchi, C. Rol, G. V. Sebastiani, B. Serena, *Gazz. Chim. Ital.* **113** (1983) 853.
- [12] Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Reaktionszeit bis zum Farbumschlag von Blau (Farbe von 2<sup>⊕</sup>) nach Braun bestimmt.
- [13] Zugabe von 200 Mol-% Trifluormethansulfonsäure zum Reaktionsansatz liefert nach 10 min 3 in 78%.
- [14] E. Steckhan, *Top. Curr. Chem.* **142** (1987) 1.
- [15] Die geringe Umsetzung von 5 bei Oxidation mit 10<sup>⊕</sup> ist eine Folge der schnellen Reaktion von 10<sup>⊕</sup> mit dem Lösungsmittelgemisch. Zudem konnte durch ein Konkurrenzexperiment gezeigt werden, daß bei Verwendung von 10<sup>⊕</sup> als Oxidationsmittel 6 nicht schneller als 5 umgesetzt wird.
- [16] M. Gaudry, A. Marquet, *Tetrahedron* **26** (1970) 5617.
- [17] Auch hier können mehrere plausible Reaktionshypothesen formuliert werden (z. B. Angriff von Methanol am Enol-Radikalkation oder Deprotonierung des Enol-Radikalkations), die zum Teil schon bei der elektrochemischen Oxidation von Enolacetaten zu α-Acetoxyketonen oder von Enol-ethern zu α-Alkoxyacetalen beschrieben sind; siehe S. Torii: *Electroorganic Syntheses – Methods and Applications, Part 1: Oxidations*, Kodansha, Tokio 1985, S. 230, 234.
- [18] R. M. Moriarty, O. Prakash, M. P. Duncan, R. K. Vaid, H. A. Musallam, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 150; R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 244.

## Makrocyclisch fixierte Diarylhexatriene\*\*

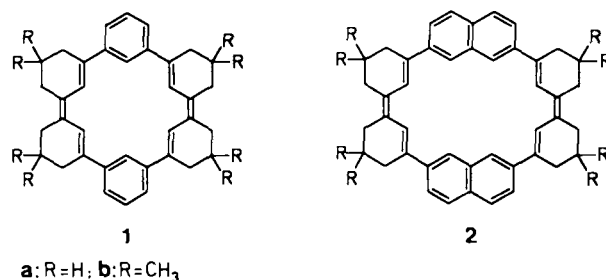
Von Fritz Vögtle\* und Carlo Thilgen

Offenkettige und cyclische Polyene gehören seit vielen Jahren zu den wichtigen Forschungsgebieten der Organi-

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. C. Thilgen  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

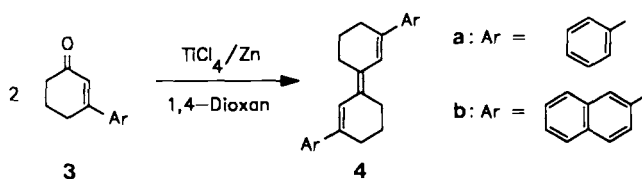
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Herrn Prof. Dr. E. Steckhan, Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme und Auswertung der Cyclovoltammogramme sowie Herrn Dipl.-Chem. P.-M. Windscheif, Universität Bonn, für die Durchführung von Berechnungen.

schen Chemie<sup>[11]</sup>. 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (DPH) beispielsweise ist ein viel benutzter Fluoreszenzindikator, z. B. bei Untersuchungen der Molekülordnung in Vesikel- und Zellmembranen, flüssigkristallinen Phasen und Polymerfolien. Wir versuchen, durch Einbinden bewährter klassischer Bauteile in makrocyclische Systeme neuartige organische Materialien mit besonderen Eigenschaften zu erhalten, und berichten nun über die konfigurativen und konformativen ver- steiften Cyclopolymere 1 und 2.

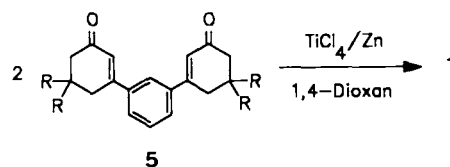


Obwohl die McMurry-Reaktion inzwischen viel angewendet wird<sup>[2]</sup>, diente sie bisher kaum dazu, Dicarbonylverbindungen in einem Schritt gezielt zu cyclodimerisieren<sup>[3]</sup>. Die in vergleichsweise guten Ausbeuten (1 a: 36% nach Optimierung der Kupplung von 5 a<sup>[4]</sup>) verlaufende Eintopfsynthese der Kohlenwasserstoffe 1 und 2 macht diese Methode für den Aufbau von Makrocyclen attraktiv.

Zum Ausarbeiten optimaler Reaktionsbedingungen<sup>[5]</sup> und zu Vergleichszwecken wurde zunächst das „offenkettige“ Trien 4 a aus 3 a hergestellt.



Die Cyclisierung zu 1 oder 2 verläuft unter mäßigen Verdünnungsbedingungen am günstigsten; wir nehmen an, daß dabei das Prinzip der starren Gruppen eine Rolle spielt. Das Synthesekonzept ist breit anwendbar. So wurden neben 1 a und 4 a auch die Makrocyclen 1 b (20%), 2 a (20%) und 2 b (4% Ausb.) sowie das Trien 4 b hergestellt.



Die beim Umkristallisieren aus Pyridin rein anfallenden gelblichen, schwerlöslichen Mikrokristalle des Cycloalkens 1 a schmelzen im evakuierten Röhrchen bei 385–388 °C (Zers.). Das Massenspektrum von 1 a zeigt neben den Peaks für M<sup>⊕</sup> [m/z 468.2817 (gef.); 468.2814 (ber.), Basis-Peak] und M<sup>2⊕</sup> [m/z 234] mit abgestufter Intensität auch die Peaks aller Dehydrierungsprodukte bis zum Ion der Masse m/z 456, das dem besonders stabilen Hexa-*m*-phenylen<sup>[6a]</sup> (gleiches Kohlenstoffgerüst) entspricht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spek-