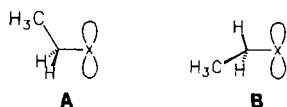


Abweichungen vom „normalen“ Befund (d.h. Punkte, die weit von der unterbrochenen Linie in Abb. 3 entfernt liegen), sind primär auf Hyperkonjugationseffekte zurückzuführen. Besonders deutlich ist dies bei der Verkleinerung des C-C-B-Winkels auf 105.3° in der Konformation von $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{BH}_2$, in der die BH_2 -Ebene senkrecht zur C-C-B-Ebene steht (perp. in Abb. 3) und damit das leere Bor-p-Orbital in der C-C-B-Ebene liegt, was die Hyperkonjugation mit der C-C-Bindung ermöglicht.

In der *ecliptischen* Konformation, in der das leere Bor-p-Orbital senkrecht zur C-C-B-Ebene steht, wird der C-C-B-Winkel indirekt beeinflusst. Hier findet Hyperkonjugation mit dem leeren p-Orbital über die beiden bindenden Orbitale der äquivalenten α -C-H-Bindungen statt (die einen Diederwinkel von etwa 30° aufweisen). Der elektronenziehende Effekt aus dem CH_2 -Orbital mit π -Symmetrie bewirkt, daß die antibindenden Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen reduziert werden, dadurch gewinnt das Orbital mit $\text{H}\cdots\text{H}$ -bindendem Charakter einen größeren Einfluß. Als Folge verringert sich der H-C-H-Winkel in Et_3B (MP2/6-31 G*) auf 103.1° und entsprechend der Thorpe-Ingold-Hypothese^[13] wird der C-C-B-Winkel auf 117.4° geöffnet.

Hat die Gruppe X mehr π -Donor- als π -Acceptor-eigenschaften, bewirkt negative Hyperkonjugation mit einem freien Elektronenpaar einen größeren C-C-X-Winkel. So wird z.B. für $\text{X} = \text{NH}_2$ in der *gestaffelten* (staggered) Konformation mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs in *anti*-Position zur C-C-Bindung ein größerer C-C-X-Winkel von 115.5° errechnet. In *trans*-Konformation, z.B. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ sind daher die kleineren C-C-X-Winkel (ca. 107.2°) indirekt verursacht, wie in Schema 1 zusammengefaßt.



Schema 1. Grenzfälle der Orientierung des p-Orbitals des Hauptgruppenelements X zur Ethylgruppe. Links „senkrechte“, rechts ecliptische Konformation A bzw. B. Bei einem leeren Orbital in A wird der C-C-X-Winkel kleiner, bei einem besetzten größer. In B wird bei einem leeren Orbital der H-C-H-Winkel kleiner, der C-C-X-Winkel größer, bei einem besetzten der H-C-H-Winkel größer und der C-C-X-Winkel kleiner.

Der ideale „ sp^3 “-Bindungswinkel von 109.47° erfordert grundsätzlich tetraedrische Symmetrie und kann daher nicht allgemein erwartet werden. Er ist „eher die Ausnahme als die Regel in der Organischen Chemie“^[14]. Abbildung 3 und Tabelle 1 verdeutlichen, wie vielfältig Molekülgeometrien sind und daß allzu häufig die Bindungswinkel sogar in einfachen organischen Verbindungen den immer wieder gemachten Verallgemeinerungen nicht entsprechen.

Eingegangen am 14. Oktober 1991 [Z 4968]

CAS-Registry-Nummern:

2, 97-94-9; 3, 15523-24-7; 3·3 Dioxan, 138785-29-2; EtBeH , 6917-57-3; EtMgH , 63533-53-9; EtBH_2 , 25070-50-2; EtAlH_2 , 14914-86-4; EtCH_3 , 74-98-6; EtSiH_3 , 2814-79-1; EtNH_2 , 75-04-7; EtPH_2 , 593-68-0; EtOH , 64-17-5; EtSH , 75-08-1.

[1] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 597–615.

[2] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1013–1028.

[3] R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 239–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 245–247.

[4] 2 (Fp = 182.3 K) wurde in einer Kapillare mit einem rechnergesteuerten Miniaturzonenschmelzverfahren [5] bei 161 K kristallisiert, die Datensammlung erfolgte bei 150 K . Nicolet R3/mV-Diffraktometer mit Tieftemperaturanlage eigener Konstruktion, MoK_α -Strahlung, verwendete Programme: SHELXTL-plus (Version 4.11). Kristallgröße: 0.3 mm Durchmesser (zylindrisch). Triklin, $a = 4.172(1)$, $b = 7.803$, $c =$

$11.727(2)\text{ Å}$, $\alpha = 100.23(1)$, $\beta = 96.35(1)$, $\gamma = 94.60(1)^\circ$, $V = 368.3(1)\text{ Å}^3$, $Z = 2$. Raumgruppe $P\bar{1}$, $\rho_{\text{ver.}} = 0.884\text{ Mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, 2133 unabhängige Intensitäten, 1815 beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), 124 Parameter, Wasserstoffatome ohne geometrische Einschränkungen und mit individuellen isotropen Versetzungsfaktoren verfeinert, alle anderen Atome mit anisotropen Versetzungsfaktoren. $R = 0.048$, $R_w = 0.058$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 6.63 \times 10^{-3} F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.28 e Å^{-3} .

[5] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316–319.

[6] Strukturbestimmung von 3, kristallisiert mit drei Molekülen Dioxan: Der Kristall mußte in der Mutterlauge gehalten werden und unterhalb 270 K präpariert werden; ein Abkühlen unter 250 K zerstört den Einkristall. Größe $0.33 \times 0.27 \times 0.18\text{ mm}^3$. Monoklin, $a = 18.071(3)$, $b = 10.916(2)$, $c = 15.453(3)\text{ Å}$, $\beta = 125.31(1)^\circ$, $V = 2487.4(8)\text{ Å}^3$; $Z = 4$, $T = 250\text{ K}$, Raumgruppe $C2/c$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.283$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 2212 unabhängige Intensitäten, 1193 beobachtet ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$), 141 Parameter, Wasserstoffatome verfeinert als starre Gruppe mit gemeinsamen isotropen Versetzungsfaktoren für jede Gruppe, alle anderen Atome wurden mit anisotropen Versetzungsfaktoren verfeinert. $R = 0.056$, $R_w = 0.051$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 1.7 \times 10^{-4} F_o^2$, maximale Restelektronendichte 0.26 e Å^{-3} . Weitere Daten wie unter 2. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320332 für 2, CSD-320331 für 3, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.

[8] a) R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2109–2116; b) M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *ibid.* **1990**, *123*, 713–718; c) R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *ibid.* **1988**, *121*, 1381–1392; d) R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *ibid.* **1988**, *121*, 597–615; e) M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *ibid.* **1990**, *123*, 707–712.

[9] Die Daten stammen aus der Cambridge Structural Database (CSD), Version vom 8.5.1991 mit 90296 Einträgen unter Verwendung des Cambridge Structural Database System (CSDS) Version 4.40 [10]. Nur Kristallstrukturen, die das Strukturelement X-Et (X = Element der zweiten und dritten Periode) beinhalten, mit R-Werten zwischen 0.001 – 0.08 wurden berücksichtigt. Der Bindungstyp und die Geometrie an den jeweils angegebenen Elementen wurde nicht speziell berücksichtigt. Trotz der relativ hohen Standardabweichungen ergab der t-Test [11], daß die Winkel im Vergleich der verschiedenen Gruppen untereinander mit Ausnahme zu denen mit Be und Si signifikant verschieden sind.

[10] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 146.

[11] R. Kaiser, G. Gottschalk, *Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten*, B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, **1972**, S. 25.

[12] a) T. Clark, G. W. Spitznagel, R. Klose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4412–4419; b) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1647–1660.

[13] Siehe P. von R. Schleyer: *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1368–1373.

[14] K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, Benjamin, New York, **1966**, S. 13.

Durchflußreaktor-getriebene Chemilumineszenz-oszillationen bei der $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -katalysierten Belousov-Zhabotinskii-Reaktion

Von Harry R. Weigt*

Die Belousov-Zhabotinskii(BZ)-Reaktion^[1] – im engeren Sinn die Metall-Ionen-katalysierte Oxidation von Malonsäure durch Bromat/Schwefelsäure – gilt als schon klassisches Modellsystem für die Bildung dissipativer Strukturen^[2]. In ihrem Verlauf treten beim Überschreiten bestimmter, kritischer Parameter und bei geeigneter Reaktionsführung fern vom Gleichgewicht zum Beispiel selbstregte Konzentrationsoszillationen oder auch räumlich sowie raumzeitlich organisierte Reaktionszustände auf^[3]. Der zugrundeliegende, äußerst komplexe Mechanismus ist jedoch noch lange nicht geklärt^[4].

Eine interessante Erweiterung herkömmlicher Untersuchungsmethoden ist die Einbeziehung auch elektronisch angeregter Spezies auf der Basis einer in mehreren BZ-Systemen selbstentstehenden, oszillierenden Chemilumineszenz

[*] Dr. H. R. Weigt
Fachbereich Physik der Universität
Am Neuen Palais 10, O-1571 Potsdam

(OCL)^[5]. Die Messung der OCL hat sich als handhabbares, sehr empfindliches Verfahren erwiesen, die in der Anwendung bei $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -katalysierten (bpy = 2,2'-Bipyridin) BZ-Systemen^[6] am weitesten fortgeschritten scheint, unter anderem wegen der bemerkenswerten photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften des Metallkomplexes^[7] einschließlich seiner CL-Fähigkeit über den Charge-Transfer-angeregten Zustand^[8]. Bisher wurden jedoch ausnahmslos Batch(Chargenreaktor)-Experimente durchgeführt. Wegen der damit verbundenen prinzipiellen Beschränkung auf lediglich transiente Zustände und Strukturen erscheint die Auswertung insbesondere des teilweise sehr komplizierten CL-Zeitverhaltens zumindest problematisch. Beispielsweise fanden wir für ein System mit den in der Legende zu Abbildung 1 angegebenen Konzentrationen unter Batch-Bedingungen, das heißt auf dem Weg zum Gleichgewicht, eine Oszillator-Lebensdauer von nur etwa 30 min mit einer sich dabei drastisch ändernden, kaum auszuwertenden CL-Schwingungsform.

Die verschiedenen, dabei nur momentan existierenden Systemzustände über einen langen Zeitraum zu stabilisieren, gelang uns mit einem (gerührten) Durchflußreaktor (CSTR, Continuous-Flow Stirred Tank Reactor)^[9]. Dieser realisiert ein thermodynamisch offenes System durch einen konstanten Zufluß der Edukte und gleichzeitiges Entfernen der Produkte. Zu den frei wählbaren Betriebsparametern gehören die Zulaufkonzentrationen, die mittlere Verweilzeit des reaktiven Materials (als Quotient aus Reaktorvolumen und Gesamtvolumenstrom) sowie die Reaktortemperatur. Abbildung 1 zeigt das dem angeführten Parametersatz entsprechende Systemverhalten unter Flußbedingungen. Dargestellt sind der zeitliche Verlauf der CL-Intensität^[10a] und des simultan gemessenen Redoxpotentials^[10b]. Im Vergleich zur

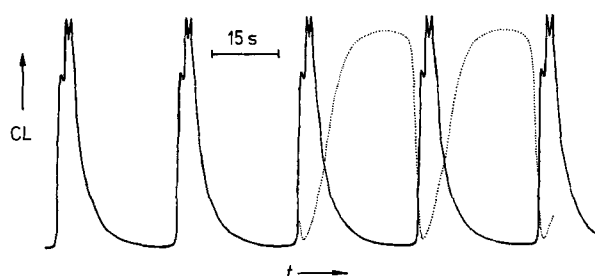


Abb. 1. CSTR-stabilisierte OCL im $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -katalysierten BZ-System. Betriebsparameter: Anfangskonzentrationen $[\text{mol L}^{-1}] = 0.053 (\text{BrO}_3^-)$; $0.35 (\text{CH}_2(\text{COOH})_2)$; $1 \times 10^{-4} ([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+})$; $1.0 (\text{H}_2\text{SO}_4)$; Reaktorvolumen = 26 cm^3 ; $T = 299 \text{ K}$; $\dot{V} = 2.2 \text{ mL min}^{-1}$. CL-Messung: $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$; Redoxpotential (punktuelle Linie): Potentialdifferenz (Spitze-Spitze) = 40 mV .

Potentialkurve zeichnet sich die OCL durch einen wesentlich stärker gegliederten Zeitverlauf aus. Mit jeder Schwingung werden innerhalb einer Grundform drei klar unterscheidbare Emissionspeaks exakt reproduziert. Der periodische, sprunghafte Einsatz der Lumineszenz korrespondiert jeweils zum Beginn des autokatalytischen Teilprozesses mit dem Abfall des Redoxpotentials. Die für diesen Parametersatz charakteristischen CL-Peaks finden im Signalverlauf der (integral anzeigenden) Elektrode hingegen keine Entsprechung.

Selbst bei alleiniger Variation des Gesamtvolumenstromes \dot{V} ist bereits eine Vielzahl von OCL-Moden generierbar. Beispielsweise sind in Abbildung 2 für die schrittweise Verringerung von \dot{V} die wesentlichen Teilabschnitte einer Periode dargestellt. Zwischen den einzelnen stabilisierten Zeitverläufen (entsprechend einem Grenzyklusverhalten) liegt im Experiment selbst ein nichtstationäres Übergangsverhalten in der Größenordnung von bis zu 1 h vor. Die aus den gewähl-

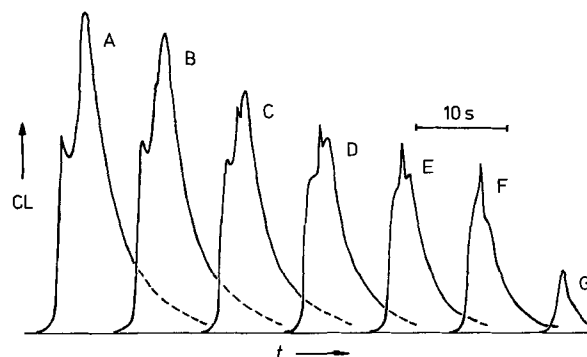


Abb. 2. OCL-Strukturierung in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom \dot{V} . Betriebsparameter: $\dot{V} [\text{mL min}^{-1}] = 4.0 (\text{A})$; $3.0 (\text{B})$; $2.5 (\text{C})$; $2.0 (\text{D})$; $1.5 (\text{E})$; $1.0 (\text{F})$; $0.3 (\text{G})$; übrige Bedingungen und CL-Messung wie in Abbildung 1.

ten \dot{V} resultierenden Schwingungsbilder traten unabhängig sowohl vom Anfahrmodus des Reaktors als auch von der Richtung der \dot{V} -Änderung auf. Mögliche Hysterese-Effekte wurden nicht festgestellt. Ausgehend von hohen Flußraten (untersucht ab 12 mL min^{-1}) ist die zeitliche CL-Struktur durch einen ausgeprägten Nebenpeak gekennzeichnet (ähnlich dem in Batch-Versuchen kurze Zeit nach Reaktionsstart^[6]), der mit kleiner werdendem \dot{V} zu einer Schulter deformiert. Bei $\dot{V} = 3.0 \text{ mL min}^{-1}$ deutet sich ein zweiter, zeitlich nachfolgender Nebenpeak an, welcher schließlich zu einem nadelförmigen Signal entartet. Verbunden damit ist ein Absinken des Hauptpeaks. Ab $\dot{V} = 1.0 \text{ mL min}^{-1}$ glättet sich der Kurvenverlauf merklich; bei 0.3 mL min^{-1} (entsprechend einer relativ großen mittleren Verweilzeit der Reaktanten) läßt sich im schwächer werdenden CL-Signal lediglich noch ein schwacher Knick erkennen.

Im Gegensatz zu den sich kaum ändernden Kurventypen des Potentials (sowohl von Redox- als auch Br^- -sensitiven Elektroden) ist die OCL offenbar ein selektiver Indikator, indem sie spezifische, noch verschlüsselte Antworten des Systems auf die Variation von Betriebsparametern wiedergibt. Die kontrollierte Entwicklung der CL-Strukturierung wird somit, in Ergänzung herkömmlicher Meßmethoden, weitere Informationen zur Diskussion um relevante Elementarprozesse^[6c, 11] beitragen können.

Interessant erscheint die CSTR-stabilisierte OCL auch hinsichtlich neuerer Untersuchungen zum Sauerstoffeffekt bei BZ-Oszillatoren^[12, 13]. Ergebnisse von Saigusa^[13] konnten wir – auf Flußbedingungen erweitert – im wesentlichen dahingehend bestätigen, daß bei Anreicherung des Reaktionsgemischs mit zusätzlichem Sauerstoff ein Übergang zu einem „ O_2 -induzierten Zustand“^[13] erfolgen kann (Abb. 3)^[14]. Dieser ist durch eine auffallend veränderte Periodendauer, CL-Amplitude und Schwingungsform gekenn-

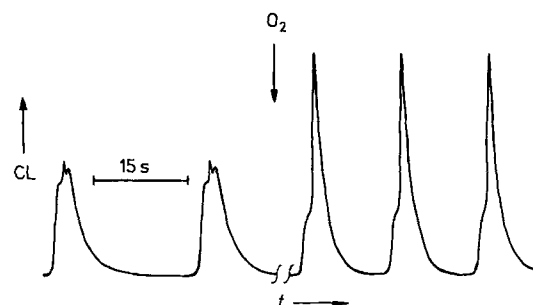


Abb. 3. Sauerstoff-induziertes OCL-Regime im Flußexperiment [14]. Betriebsparameter: $\dot{V} = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$; O_2 -Flußgeschwindigkeit = 0.12 L min^{-1} ; übrige Bedingungen und CL-Messung wie in Abbildung 1.

zeichnet. Die OCL weist hier zweifellos auf einen Phasenübergang hin. Abweichend zu Lit.^[13] stellten wir fest, daß das System nach Abschalten der O₂-Zufuhr zum ursprünglichen ungestörten Zustand zurückkehrt. Dieses reversible Verhalten tritt naturgemäß nur im Flußexperiment auf.

Eingegangen am 17. Oktober 1991 [Z 4974]

CAS-Registry-Nummern:

[Ru(bpy)₃]²⁺, 15158-62-0; Malonsäure, 141-82-2; O₂, 7782-44-7.

- [1] a) B. P. Belousov, *Sb. Ref. Radiats. Med.* **1959**, 145; b) A. M. Zhabotinskij, *Selbstregierte Konzentrationsschwingungen* (russ.), Nauka, Moskau, **1974**.
- [2] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-Organisation in Non-Equilibrium Systems*, Wiley, New York, **1977**.
- [3] a) U. F. Franck, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 1; b) R. J. Field in *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems* (Hrsg.: R. J. Field, M. Burger), Wiley, New York, **1985**, Kap. 2.
- [4] L. Györgi, T. Turanyi, R. J. Field, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7162.
- [5] A. D. Karavaev, G. S. Parshin, V. P. Kazakov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980**, 221.
- [6] a) F. Bolletta, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4250; b) H. R. Weigt, H. Ritschel, G. Junghänel, *Z. Chem.* **1983**, 23, 152; H. R. Weigt, G. Junghänel, *ibid.* **1985**, 25, 382; c) A. D. Karavaev, V. P. Kazakov, G. A. Tolstikov, *Teor. Eksp. Khim.* **1986**, 65.
- [7] R. J. Watts, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 834.
- [8] a) F. E. Lytle, D. M. Hercules, *Photochem. Photobiol.* **1971**, 13, 123; b) I. Rubinstein, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 512.
- [9] A. Pacault, P. Hanusse, P. De Kepper, C. Vidal, J. Boissonade, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 438.
- [10] a) Die Chemilumineszenz wurde über einen Photovervielfacher (M 12 FC 51, WF Berlin) unter Zwischenschaltung eines Hochintensitätsmonochromators (Bausch & Lomb) registriert. Gemessen wurde beim OCL-Wellenlängenmaximum von 610 nm (spektrale Bandbreite: 10 nm). Das OCL-Spektrum stimmt sowohl mit dem der stationären Photolumineszenz (vgl. Lit. [6 a, b] sowie H. R. Weigt, Dissertation, Pädagogische Hochschule Potsdam, **1984**) als auch mit dem der oszillierenden Photolumineszenz (H. R. Weigt, unveröffentlicht) überein; b) gemessen wurde das Potential einer Platin-Redoxelektrode (MC 20, Meinsberg) gegenüber einer Silberchloridelektrode (SE 20, Meinsberg).
- [11] A. D. Karavaev, V. P. Kazakov, *Teor. Eksp. Khim.* **1990**, 566.
- [12] P. Ruoff, R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7394.
- [13] H. Saigusa, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 251.
- [14] Sauerstoff (technische Qualität) wurde über eine Kapillare in den unteren Teil des Reaktors eingeleitet. Der Gasdurchsatz wurde mit einem Durchflußmesser (TG 400, Medingen) bestimmt.

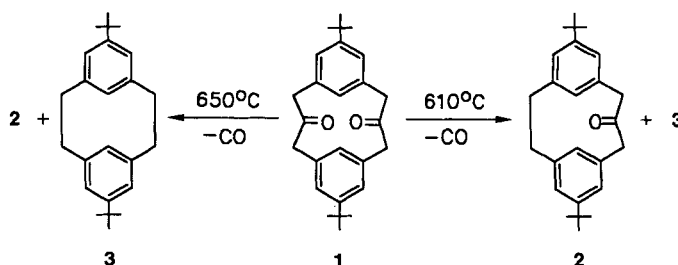
Selektive Ketonpyrolyse: Neue Synthesemethode für mono- und polycyclische Kohlenwasserstoffe**

Von Jörg Breitenbach, Frank Ott und Fritz Vögtle*

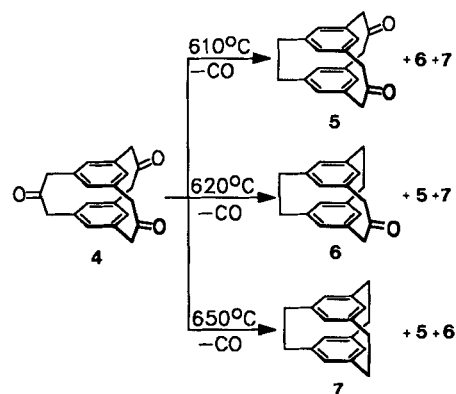
Das Interesse an polycyclischen, annähernd kugelförmigen Molekülgerüsten ist nicht zuletzt durch die Erfolge auf dem Dodecahedran^[1] und Fulleren-Gebiet^[2] gestiegen. Wir streben Großhohlraum-Käfigverbindungen an, die zu Fulleren-ähnlichen Polycyclen isomerisiert und dehydriert werden könnten und solche, die Gastmoleküle auf Dauer binden^[3]. In diesem Zusammenhang suchten wir nach Synthesemethoden für makropolycyclische Kohlenwasserstoffe. Diese können zwar aus entsprechenden cyclischen Sulfonen durch Abspaltung von Schwefeldioxid erhalten werden^[4], Schwerlöslichkeit, hohe Schmelzpunkte und unzureichende Verdampfbarkeit von Sulfonen sowie die Empfindlichkeit mancher Thiole und Sulfide bereiten jedoch Schwierigkeiten. Auch die Entfernung der Heteroatome aus Aza-^[5] und Sele-

nocyclophanen^[6] verläuft nicht ohne Probleme. Wir fanden nun, daß sich cyclische Ketone unter CO-Abspaltung und C-C-Bindungsknüpfung präparativ ringverengen lassen. Als Substrate zur Ausarbeitung der Synthesemethodik wählten wir zunächst Cyclophane, die Vergleiche mit der Sulfonpyrolyse erlauben. Die dort eingesetzte einfache experimentelle Anordnung (waagrechtes evakuiertes Quarzrohr, zwei Ringöfen) bewährte sich auch hier.

Die Optimierung der Pyrolyse des Zwölfring-Diketons **1**^[7] ergab, daß die Bedingungen (Heiz- und Pyrolysetemperatur, Vakuum) auf das gewünschte Produkt (Monoketon **2**, Ausbeute 23 %; Kohlenwasserstoff **3**, Ausbeute 22 % aus **1**^[8]) eingestellt werden können^[9]. Auch das erstmals synthe-



tisierte [3.3.3]Cyclophantrion **4** konnte selektiv zunächst in die bislang unbekannten Ketone **5** (25 % Ausbeute) und **6** (20 % Ausbeute aus **4**)^[10] und schließlich in den Kohlenwasserstoff **7** (31 % Ausbeute bezogen auf **4**)^[11] übergeführt werden.



In der Paracyclophan-Reihe gelingt diese wenige Minuten erfordernde Pyrolyse ebenso unproblematisch: Aus [3.3]-Paracyclophan-2,12-dion^[12] entsteht bei 625°C das [2.2]-Paracyclophan mit 30 % Ausbeute; das intermediäre Monoketon ([3.2]Paracyclophan-2-on) konnte bei 614°C in 32 % Ausbeute erhalten werden^[13].

Die Ketonpyrolyse bietet also außer der Herstellung der Kohlenwasserstoffe die Möglichkeit, bisher nicht bekannte, anderweitig schwierig zugängliche makrocyclische Ketone zu erhalten. Aus den vorliegenden Beispielen schließen wir, daß die Bindungsknüpfung – wie bei der Sulfonpyrolyse – weitgehend intramolekular verläuft. Auch wenn es sich bei der Pyrolyse um eine Konsekutivreaktion handelt, bei der die Zwischenprodukte nicht voneinander getrennt auftreten, ist durch die Wahl der Temperatur doch die bevorzugte Bildung eines der Produkte zu erreichen.

Bei der Herstellung der Ketone erwies sich die TosMIC-Cyclisierung als vorteilhaft^[12, 14]. Abgesehen von der guten Zugänglichkeit der Bausteine, der einfachen Durchführung

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. J. Breitenbach, cand.-chem. F. Ott
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) gefördert.