

der Ätzung wurden die Proben mit Ethanol und Dichlormethan gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und schließlich in eine ungeteilte oder eine geteilte elektrochemische Zelle gebracht, die mit einer Platin-Hilfs-elektrode und in einigen Fällen mit einer Ag/AgBr-Pseudoreferenz-elektrode ausgerüstet war und zunächst evakuiert wurde. Die kristallinen Siliciumproben (n-Typ) wurden in siedendem Chloroform entfettet. Die natürliche Siliciumoxidschicht wurde unmittelbar vor dem Derivatisierungsschritt durch Eintauchen in eine 2proz. wäßrige HF-Lösung entfernt.

Zur Derivatisierung leitete man einen Kathodenstrom (üblicherweise 10 mA cm^{-2}) durch 1–2 mL der Lösung des organischen Halogenids, die man vorher zur Probe des porösen Siliciums gegeben hatte. Proben aus porösem Silicium vom p-Typ wurden mit weißem Licht (200 mW cm^{-2}) bestrahlt, um einen genügend hohen Photostrom zu erhalten. Nach der Derivatisierung wurde die Lösung entfernt und die Probe zuerst mit Eisessig, dann mit Ethanol und schließlich mit Dichlormethan gewaschen.

Die Derivatisierung von Einkristall-Siliciumproben wurde indirekt durch Messung der Kontaktwinkel von Wassertropfen auf derivatisierten und nicht derivatisierten Flächen verfolgt. Vor der Messung wurde die gesamte Probe 15 min in siedendem Chloroform und 2 min in eine 1:1-Mischung aus 48proz. wäßriger HF-Lösung und EtOH getaucht, um etwaig vorhandene adsorbierte oder Si-O-gebundene Spezies zu entfernen. Schließlich wurde die Probe in 0.1M wäßrige KOH-Lösung getaucht, um die nicht derivatisierten Hydrid-terminierten Flächen hydrophil zu machen.

Eingegangen am 26. November 1998 [Z12716]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1966–1968

Stichwörter: Elektrochemie • Halogenide • Oberflächenchemie • Reduktionen • Silicium

- [1] A. Uhler, *Bell Syst. Tech. J.* **1956**, 35, 333.
- [2] a) C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C* **1984**, 17, 6535–6552; b) L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1046–1050.
- [3] a) R. T. Collins, P. M. Fauchet, M. A. Tischler, *Phys. Today* **1997**, 50, 24–31; b) P. M. Fauchet, *J. Lumin.* **1996**, 70, 294.
- [4] J. M. Lauerhaas, G. M. Credo, J. L. Heinrich, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1911–1912.
- [5] A. Rohatgi, E. R. Weber, L. C. Kimberling, *J. Electron. Mater.* **1993**, 22, 65.
- [6] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, H. F. Arrand, T. M. Benson, *Thin Solid Films* **1996**, 276, 143–146.
- [7] S. Hilbrich, R. Arens-Fischer, L. Kupper, W. Theiss, M. G. Berger, M. Kruger, M. Thonissen, *Thin Solid Films* **1997**, 297, 250–253.
- [8] a) A. Janshoff, K.-P. Dancil, C. Steinem, D. P. Greiner, V. S.-Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12108–12116; b) *emis Datareview Series, Vol. 18* (Hrsg.: L. Canham), INSPEC, London, **1997**.
- [9] a) A. Bansal, X. Li, I. Laueremann, N. S. Lewis, S. I. Yi, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7225–7226; b) T. Dubois, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Electrochem. Soc. Proc.* **1997**, 97, 296; c) N. Y. Kim, P. E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4516–4517.
- [10] J. H. Song, M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2376–2381.
- [11] a) A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. deJeu, H. Zuilhof, E. J. R. Sudholter, *Langmuir* **1998**, 14, 1759–1768; b) M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3145–3155.
- [12] a) J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 1056–1058; b) F. Effenberger, G. Gotz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2651–2654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2462–2464; c) M. P. Stewart, J. M. Buriak, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3447–3450; *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.* **1998**, 37, 3257–3260; d) J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 213–221.
- [13] J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1339.
- [14] C. H. deVilleneuve, J. Pinson, M. C. Bernard, P. Allongue, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2415–2420.

- [15] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, **1994**.
- [16] C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 188–194.
- [17] J. M. Lauerhaas, M. J. Sailor, *Science* **1993**, 261, 1567–1568.
- [18] *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry* (Hrsg.: A. I. Vogel, B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell), Longman, Singapore, **1989**.
- [19] V. V. Doan, R. M. Penner, M. J. Sailor, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4505–4508.

Radikalische Vinylierung von Iodiden und Dithiocarbonaten**

Frédérique Bertrand, Béatrice Quiclet-Sire und Samir Z. Zard*

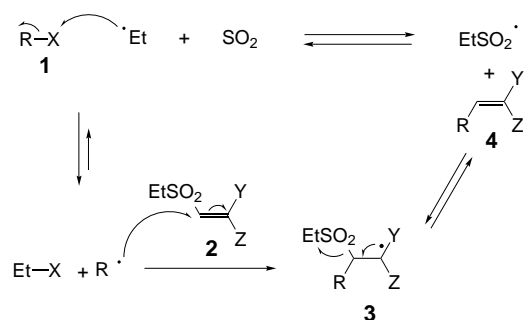
Man kennt eine Reihe von Reaktionen, die durch Übergangsmetalle, vor allem durch Palladium, vermittelt werden, um Halogenarene und Vinylhalogenide mit Alkenyl- und Alkynylgruppen zu kuppeln.^[1] Die entsprechende direkte Bindung an Alkylgruppen ist dagegen sehr viel begrenzter und bleibt eine Herausforderung der organischen Synthese.^[1e] Kürzlich berichteten Bräse et al. von einem Versuch, diese Lücke zu schließen;^[2] sie setzten aber bisher nur Bromadamantan als Alkylhalogenid ein. Radikalische Arylierungen und Vinylierungen sind breiter einsetzbar,^[3] besonders wenn diese Gruppen intramolekular vorliegen. Die intermolekulare Additions-Eliminierungs-Reaktion ist empfindlicher auf konkurrierende Reaktionen, läßt sich aber durch den Einsatz aktivierter Alkenkomponenten effizient gestalten.^[4] In nahezu allen diesen Ansätzen werden Organozinnverbindungen genutzt. Wir berichten hier über ein neues, auf einem Radikalmechanismus beruhendes Verfahren zur Alkenylierung und indirekt auch Alkynylierung aliphatischer Iodide und Dithiocarbonate (Xanthate), das auf der Sulfonchemie basiert und keine Schwermetalle erfordert.

Unser Konzept beruht auf der Bildung von Radikalen unter Bedingungen, bei denen die Hauptnebenreaktionen entweder weit zurückgedrängt oder erheblich reversibel sind. Dies bietet dem intermediär auftretenden Radikal eine genügend lange Lebenszeit, um mit gehinderten Sulfonen zu reagieren. Das in Schema 1 vorgestellte System ist so konzipiert, daß dennoch eine Kettenreaktion möglich ist. Die Beiprodukte sind Schwefeldioxid und Ethyliodid oder Ethylxanthat, abhängig vom verwendeten Ausgangsmaterial.

[*] Dr. S. Z. Zard,^[+] F. Bertrand, Dr. B. Quiclet-Sire
Institut de Chimie des Substances Naturelles
91198 Gif-Sur-Yvette (Frankreich)
Fax: (+33)1-69-07-72-47
E-mail: sam.zard@icsn.cnrs-gif.fr

[+] Weitere Anschrift:
Laboratoire de Synthèse Organique associé au CNRS
Ecole Polytechnique
91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
Fax: (+33)1-69-33-30-10

[**] Wir danken Rhône-Poulenc für die großzügige Unterstützung von F.B. und Dr. Virginie Pévère (von Rhône-Poulenc) für viele anregende Diskussionen.

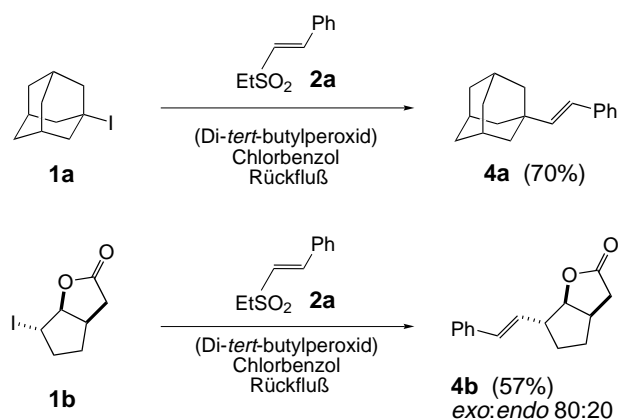


Schema 1. Radikalreaktion eines aliphatischen Iodids oder Xanthats **1** mit einem Ethylvinylsulfon **2**. X = I, SCSOEt.

Daß Allylethylsulfone nach einem ähnlichen Mechanismus aliphatische und alicyclische Iodide und Xanthate allylieren können, haben wir bereits gezeigt.^[5] Diese Übertragung einer Allylgruppe erfordert eine Additions-Fragmentierungs-Sequenz an einem ungehinderten, endständigen C-Atom, während für die entsprechende Einführung einer Vinylgruppe die radikalische Addition an dem Ende des Alkens stattfinden muß, das auch den Sulfonylrest trägt. Von Additionen an unsubstituierte Phenylvinylsulfone ist bekannt, daß sie an dem am wenigsten gehinderten und elektronisch stärker aktivierten C-Atom erfolgen, das β zum Sulfonylrest steht.^[6] Vereinzelt Berichten zufolge gelingt die radikalische Addition jedoch an der gewünschten α -Position, wenn das β -C-Atom z. B. mit einer Arylgruppe substituiert ist. Anschließend wird das Sulfonylradikal abgestoßen. Parallel zu unseren Arbeiten griffen kürzlich Fuchs et al. in einer eleganten und umfangreicheren Untersuchung ungesättigter Trifluormethylsulfone (Triflone) die frühen Arbeiten von Russell et al.^[7] mit einer Organoquecksilberverbindung als Radikalquelle auf.^[8] Der stark elektronenziehende Triflonrest scheint die gewünschte α -Position stark zu aktivieren, aber da das Radikal meist durch H-Abstraktion durch das hoch elektrophile Trifluormethylradikal gebildet wird, bleibt das Verfahren auf relativ einfache Substrate (üblicherweise das Lösungsmittel) beschränkt. Das schwierige Problem der Regioselektivität muß daher gelöst werden, wenn die Reaktion auf komplexere, multifunktionelle Verbindungen angewendet werden soll.

Um die radikalische Vinylkupplung mit Iodiden zu etablieren, synthetisierten wir Ethyl(2-phenylvinyl)sulfon **2a** durch radikalische Addition von Ethylsulfonylchlorid an Styrol und nachfolgende HCl-Eliminierung gemäß der Vorschrift von Truce und Goralski.^[9] Beim Erwärmen einer Lösung von **2a** und 1-Iodadamantan **1a** in Chlorbenzol in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid als Initiator verlief die Reaktion glatt zum gewünschten Benzylidenderivat **4a** (Schema 2). Analog ließ sich das Iodlacton **1b** in **4b** überführen (bei Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials betrug die Ausbeute 72 %).

Soll dieses Verfahren eine gewisse Allgemeingültigkeit haben, dann müssen auch andere Substituenten als Arylgruppen toleriert werden. Zunächst wandten wir uns der Einführung der 2,2-Dichlorvinylgruppe mit (2,2-Dichlorvinyl)-ethylsulfon **2b**^[10] zu. Dabei sollten die beiden Chloratome den unerwünschten Angriff in β -Position verhindern. Enttäu-














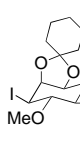
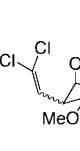
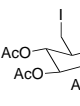
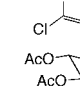
Schema 2. Phenylvinylierung von Iodiden mit Ethyl(2-phenylvinyl)sulfon **2a**.

schenderweise verlief unter den Bedingungen von Schema 1 die Reaktion von **1b** mit **2b** schlecht, und die Reaktionsmischung wurde bedrohlich dunkel. Bei Wiederholung der Reaktion in einer Mischung aus Heptan und Chlorbenzol unter Rückfluß mit Lauroylperoxid als Initiator – bei dieser niedrigeren Reaktionstemperatur der besser geeignete – wurde das Iodatom durch die Dichlorvinylgruppe ersetzt; **4c** wurde in 64 % Ausbeute und mit hoher Selektivität (*exo:endo* 85:15) gebildet.^[11] Eine Reihe weiterer Substrate wurde in der gleichen Weise umgesetzt (Tabelle 1). Dabei konnten wir zu unserer Freude feststellen, daß auch die Chlorvinylgruppe relativ einfach eingeführt werden konnte (**4c'**, **4d'**, **4e'**, **4f**). Warum auch bei diesem Reagens bevorzugt das zum Sulfonylrest α -ständige C-Atom radikalisch angegriffen wird, ist noch unklar. Es führt zur Frage nach dem Ausmaß und der Art der Aktivierung von α - und β -Positionen durch einen Sulfonylrest. Möglicherweise findet im Fall von **2c** eine Additions-Eliminierungs-Reaktion am β -Ende statt, bei der hoch reaktive Chloratome entstehen, da die Mischung sogar bei diesen milden Bedingungen dunkel wurde.

Die Umwandlung von Dithiocarbonaten (Xanthaten)^[12] ist ähnlich der von Iodiden, und sie können gleichartig vinyliert werden. (Tabelle 2). Die Xanthate selbst können entweder durch Umsetzung von Halogenverbindungen mit Kalium- oder Natrium-*O*-alkylxanthaten oder, wichtiger noch, durch eine radikalische Xanthat-Transferreaktion, die ihrerseits eine C-C-Bindungsbildung ist, hergestellt werden.^[12] Ein Beispiel dafür ist die Synthese von **11** aus dem Xanthat **1k** und Allylacetat; an diese Reaktion schließt sich der effiziente Austausch (84 %) der Xanthateinheit gegen eine Dichlorvinylgruppe an (Schema 3).



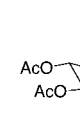
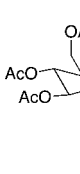
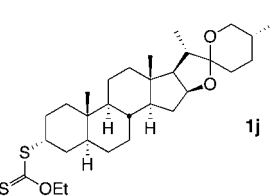
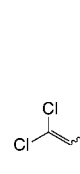
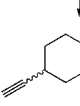
Die Einführung von Vinylgruppen, die monochlor-, dichlor- oder anders substituiert sind, in aliphatische oder alicyclische Iodide oder Xanthate mit preiswerten, leicht zugänglichen Ethylvinylsulfonen eröffnet enorme Möglichkeiten für die Synthesepaltung. Die Reaktion verläuft gut mit sekundären und tertiären Iodiden, ist aber weniger effizient bei primären (z. B. **1g**), da das entsprechende primäre Radikal ähnlich stabil ist wie das zu seiner Erzeugung eingesetzte Ethylradikal. Sowohl die Monochlor- als auch die Dichlorvinylgruppe sind unmittelbare Vorstufen eines Acetylid-Ions – bei Einwirkung einer simplen Base bzw. von Butyllithium in der

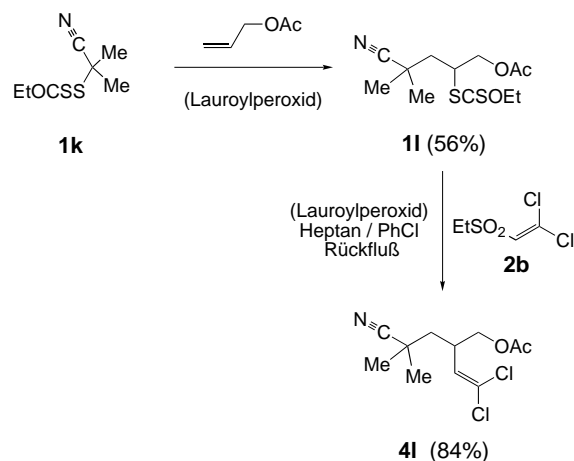
Tabelle 1. Radikalische Chlorvinylisierung und Dichlorvinylisierung von Iodiden.

Iodid 1	Y im Vinylsulfon 2 mit Z = Cl	Produkt 4	Ausb. [%] ^[a] Isomere
 1b	Cl (2b) H (2c)	 4c , R = Cl  4c' , R = H	64 (76) <i>exo:endo</i> 85:15 75 drei Isomere 55:37:8
 1c	Cl (2b) H (2c)	 4d , R = Cl  4d' , R = H	69 <i>exo:endo</i> 20:80 79 vier Isomere 35:25:25:15
 1d	Cl (2b) H (2c)	 4e , R = Cl  4e' , R = H	88 <i>exo:endo</i> 30:70 67 vier Isomere 55:35:5:5
 1e	H (2c)	 4f	49 (64) <i>trans:cis</i> 55:45
 1f	Cl (2b)	 4g	39 $\alpha:\beta$ 35:65
 1g	Cl (2b)	 4h	19 (46)

[a] In Klammern sind die bei Berücksichtigung des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials ermittelten Ausbeuten angegeben.

Tabelle 2. Radikalische Dichlorvinylisierung von Xanthaten.

Xanthat 1	Produkt 4	Ausb. [%] Isomere
 1h	 4i	76
 1i	 4j	68 < 5% β -Isomer
 1j	 4k	57 $\alpha:\beta$ 2:1
	 5	100 $\alpha:\beta$ 2:1



Schema 3. Xanthatübertragung und nachfolgende radikalische Dichlorvinylisierung.

Corey-Fuchs-Reaktion.^[13] Dies belegt die quantitative Umwandlung von **4k** in das Alkin **5** (Tabelle 2). Alternativ kann die Dichlorvinylgruppe auch als Quelle für Chloralkyne genutzt werden – durch Umsetzung mit einer einfachen Base.^[14] Chloralkyne sowie die Monochlor- und Dichlorvinyllderivate sind Substrate für

eine ganze Reihe durch Übergangsmetalle induzierte Kupplungen.^[1] Darüber hinaus deuten weitere Untersuchungen darauf hin, daß das Vinylsulfonreagens auch noch anders substituiert eingesetzt werden kann und damit eine konvergente, flexible Strategie zum raschen Aufbau komplexer Strukturen möglich sein sollte.

Experimentelles

Methode A (Schema 2): Eine Lösung des Iodids (**1a,b**, 1 mmol) und des Ethylvinylsulfons **2a** (3 mmol) in entgastem Chlorbenzol (2 mL) wurde unter Rückfluß erhitzt und über 12–16 h portionsweise (3–4 Tropfen) mit Di-*tert*-butylperoxid versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert; man erhielt die gewünschten Produkte **4a** bzw. **4b**.

Methode B (Tabelle 1 und 2): Eine Lösung des Iodids oder Xanthats (**1b–j**, 1 mmol) und des Ethylvinylsulfons (**2b, c**, 3 mmol) in entgastem Heptan/Chlorbenzol (6/1, 2 mL) wurde unter Rückfluß erhitzt und über 5–12 h portionsweise mit Lauroylperoxid (0.12–0.3 mmol) versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert, wobei die gewünschten Produkte (**4c–k**) erhalten wurden. Bei Umsetzungen mit **2b** kann manchmal eine kurze Vorbehandlung mit wäßriger Ammoniaklösung, um überschüssiges Sulfon zu zerstören, die Reinigung erleichtern.

Eingegangen am 21. Dezember 1998 [Z 12810]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1943–1946

Stichwörter: Alkene • Allylierungen • C-C-Kupplungen • Radikalreaktionen • Vinylsulfone

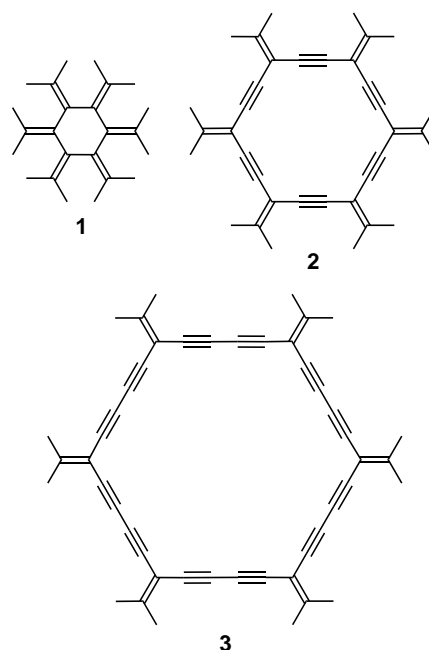
- [1] a) S. Bräse, A. de Meijere in *Metal Catalyzed Cross Coupling Reactions* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**; b) R. F. Heck in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 833–863; c) D. W. Knight in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 481–520; d) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 521–549; e) K. Tamao in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 435–480.
- [2] S. Bräse, B. Waegell, A. de Meijere, *Synthesis* **1998**, 148–152.
- [3] a) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**; b) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 715–831; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439, 489–513.
- [4] a) G. E. Keck, J. H. Byers, A. M. Tafesh, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1127–1128; b) J. E. Baldwin, D. R. Kelly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 682–684; c) J. E. Baldwin, D. R. Kelly, C. B. Ziegler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 133–134; d) G. Kraus, B. Undersh, Q. Su, J. Shi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1741–1744.
- [5] a) F. Le Guyader, B. Quiclet-Sire, S. Seguin, S. Z. Zard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7410–7411; b) B. Quiclet-Sire, S. Seguin, S. Z. Zard, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3056–3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2864–1867.
- [6] D. H. R. Barton, H. Togo, S. Z. Zard, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6349–6352.
- [7] a) G. A. Russell, H. Tahtoush, P. Ngoviwatchai, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4622–4233; b) G. A. Russell, P. Ngoviwatchai, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1836–1842.
- [8] a) J. Gong, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4486–4487; b) J. Xiang, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11986–11987; c) J. Xiang, W. Jiang, J. Gong, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4123–4129; d) J. Xiang, W. Jiang, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6635–6638.
- [9] W. E. Truce, C. T. Goralski, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2536–2538.

- [10] a) I. T. Kay, N. Ponja, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 3011–3014; b) H. S. Schultz, H. B. Freymoth, S. R. Buc, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1140–1142.
- [11] Eine radikalische Dichlorvinylierung mit Trichlorethen und Hexabutyldistannan wird in Lit. [4d] beschrieben.
- [12] S. Z. Zard, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 724–737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 672–685.
- [13] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769–3772.
- [14] J. Carran, R. Waschbüch, A. Marinetti, P. Savignac, *Synthesis* **1996**, 1494–1498.

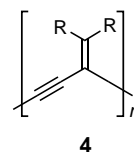
Expandierte Radialene: modulare Synthese und Charakterisierung von gekreuzt konjugierten Enin-Makrocyclen**

Sara Eisler und Rik R. Tykwinski*

Strukturell zwischen den Radialenen **1**^[1] und den expandierten Radialenen **3**^[2] stehen die bisher unbekannten Enin-Makrocyclen **2**, die aus 3-Alkyliden-1-propinyl-Einheiten



–C≡C–C(=CR₂)– aufgebaut sind.^[3] Unser Interesse an den elektronischen Effekten der Kreuzkonjugation^[4] in Isopolydiacetylenen (iso-PDAs **4**), den acyclischen Analoga von **2**, führte uns zur Synthese von solchen Makrocyclen mit dem Ziel, mehr über die Delokalisierung der π-Elektronen in derartigen Systemen zu erfahren.



[*] Prof. R. R. Tykwinski, S. Eisler
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, AB T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-mail: rik.tykwinski@ualberta.ca

[**] Diese Arbeit wurde durch eine Gen-Science-Stiftung der University of Alberta und den kanadischen NSERC unterstützt. Wir danken Y. Zhao für die erste Synthese von **13**.