

Originalbeiträge · Full Papers

Synthese und Konformationsanalyse von Pyranophanonen und
Pyrlophanium-Verbindungen mit intraannularen SubstituentenJürgen Allwohn, Martin Brumm, Gernot Frenking, Matthias Hornivius, Werner Massa, Friedrich W. Steubert¹⁾
und Sigrid Wocadlo

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Eingegangen am 27. Oktober 1992 bzw. 7. Januar 1993

Synthesis and Conformational Analysis of Pyranophanones and Pyrlophanium Compounds
with Intraannular Substituents

Abstract. The synthesis of [3.3]dithiapyranophanone **6** and **11** is accomplished by use of the two-components-dilution-principle. Pyrolysis of their bis(sulfones) **7** and **12** gives the [2.2]pyranophanones **8**, **9** and **13**. Under preservation of conformation the intraannular carbonyl-function is used for the synthesis of methylpyranophanones **14**, **16** and **17**. The synthesis of pyrlophanium compounds **15** and **18** is possible by elimination in trifluoroacetic acid.

6 exhibits anti-conformation within its crystal-structure and like **7** reveals temperature-dependent behavior in solution. Using **6** as an example, a combination of

¹³C-NMR-spectroscopy, forcefield-calculation and computer-simulation is applied for the first time to give evidence for molecular-dynamic processes of cyclophanes.

8 and **9** are the syn- and anti-conformers of the desired product, as shown by X-ray structural analysis. **13** reveals anti-conformation within its crystal structure as well as in solution. The conformational analysis of other new phanes described here is based on the ¹H-NMR-spectra of these pyrolysis products.

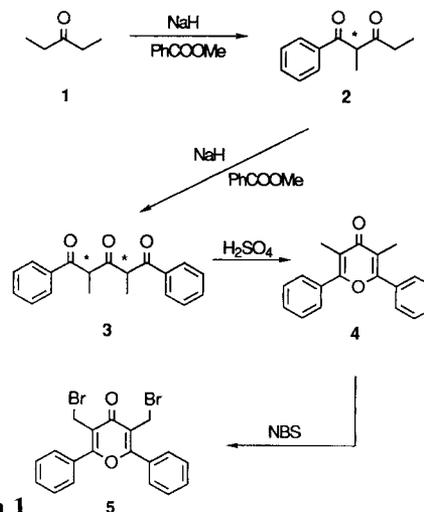
As expected the intraannular substituents of Pyrlophanium-lons **15** and **18** show the characteristic up-field-shift within their ¹H-NMR-spectra.

Über die Synthese von Cyclophanen mit Pyran-4-on-Ringen als heterocyclischer Untereinheit wurde kürzlich berichtet [1–3]. Aufbauend auf diese Untersuchungen stehen drei Fragen im Zentrum der vorliegenden Arbeit: 1. Ist es möglich, Pyranophanone mit intraannularer Carbonylfunktion zu synthetisieren? 2. Welchen Einfluß übt diese Carbonylfunktion auf die konformative Beweglichkeit der Phane aus? 3. Ist es möglich, durch Reaktionen an dieser funktionellen Gruppe, Pyrlophanium-Verbindungen unter Erhalt der Konformation darzustellen und damit einen prinzipiellen Zugang zu dieser Stoffgruppe zu eröffnen?

Synthesen

Zweifache Claisen-Acylierung von Pentan-3-on (**1**) mit Benzoesäuremethylester in Gegenwart von NaH führt über das Diketion **2** [4] zum Triketion **3** [5]. Unter Ein-

wirkung von konzentrierter H₂SO₄ cyclisiert **3** zum Pyran-4-on **4** [6], das mit NBS zum 3,5-Bis(brommethyl)-2,6-diphenylpyran-4-on (**5**) [7] bromiert wird (Schema 1).

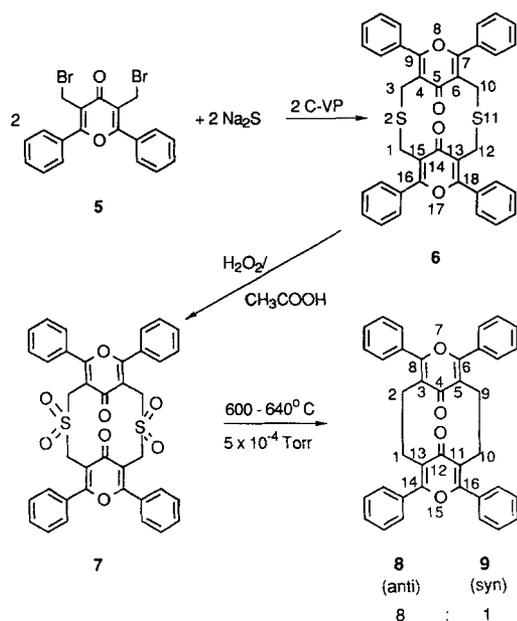


Schema 1

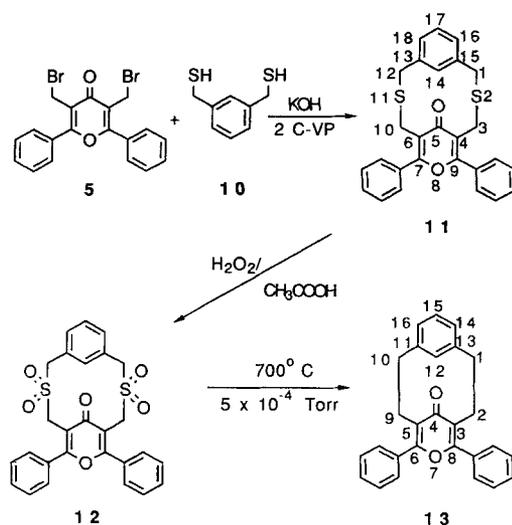
¹⁾Am 14.12.1991 verstorben

Unter Anwendung des Zwei-Komponenten-Verdünnungsprinzips (2 C – VP) [8] kann **5** mit Na_2S zu [3.3]Dithiapyranophanon **6**, mit 1,3-Bis(mercaptomethyl)-benzol (**10**) zu [3.3]Dithiapyranophanon **11** cyclisiert werden. Beide lassen sich mit H_2O_2 /Eisessig in Ausbeuten von 99,8 bzw. 81,9% zu den Bis(sulfonen) **7** und **12** oxidieren.

Pyrolyse²⁾ von **7** liefert das gewünschte [2.2]Pyranophanon sowohl als anti- **8** als auch als syn-Konformer **9** im Verhältnis 8:1, Pyrolyse von **12** das Zielprodukt **13** ausschließlich in anti-Konformation (Schema 2 u. 3).

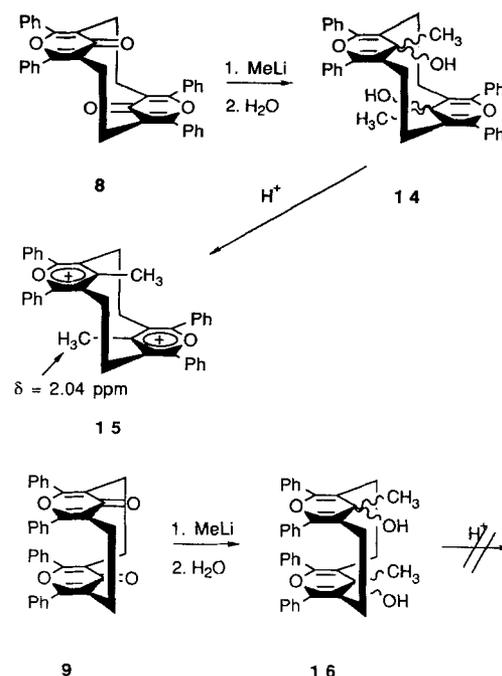


Schema 2

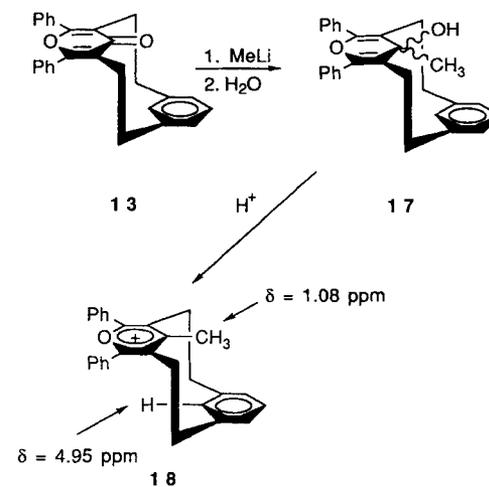


Schema 3

8, 9 und **13** lassen sich unter Erhalt der Konformation mit Methyllithium zu den entsprechenden Methyl-Pyranophanolen **14, 16** und **17** umsetzen, von denen allerdings nur **14** und **17** in trifluoressigsaurer Lösung zu den Methyl-Pyrylophanium-Verbindungen **15** und **18** eliminiert und als solche spektroskopiert werden können (Schema 4 u. 5).



Schema 4



Schema 5

²⁾ Alle Pyrolysen wurden mit Hilfe des unter Ref. [1] beschriebenen Pyrolyseofens durchgeführt.

Konformationsanalyse in Lösung – Interpretation der NMR-Spektren

[3.3]Dithiapyranophanon (**6**)

6 zeigt eine temperaturabhängige Moleküldynamik, die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu verfolgen ist (Abb. 1)

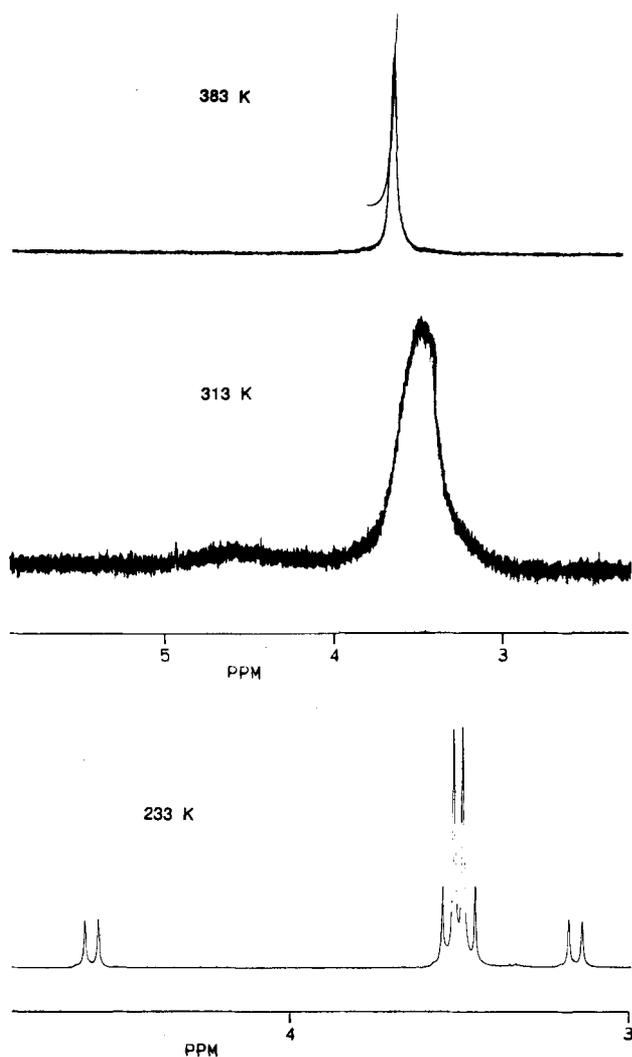


Abb. 1 Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** im Bereich von 3-5 ppm (400 MHz, CD_2Cl_2 , 383, 313 K, CD_2Cl_2 , 233 K)

Oberhalb von 313 K absorbieren die Methylenprotonen der Thiapropanobrücke als Singulett bei $\delta = 3.63$, was ungehinderte Konformationsumkehr belegt (Abb. 2).

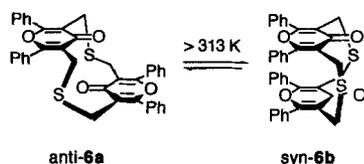


Abb. 2 Schematische Darstellung der Ringversion von **6**

Unterhalb dieser Temperatur spaltet das $^1\text{H-NMR}$ -Signal in breite Absorptionen auf, die Ringinversion ist gegenüber der Zeitskala des NMR-Gerätes so stark verlangsamt, daß anti- **6a** und syn-Konformer **6b** unterschieden werden. Bei einer Meßtemperatur von 233 K zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erwartungsgemäß die vier Dubletts zweier AB-Systeme ($^2J = -15,4, -13,6$ Hz), deren Integralintensitäten auf ein Isomergleichgewicht im Verhältnis 1:4 schließen lassen.

Die Signale der Phenylsubstituenten spiegeln ebenfalls das Isomerenverhältnis wider, die Integralintensitäten lassen eine Konformationszuweisung zu (Abb. 3).

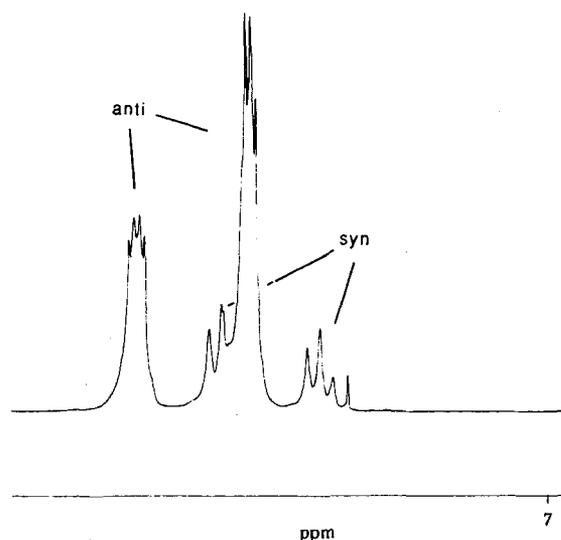


Abb. 3 Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** im Bereich von 7-8 ppm (400 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K)

Die aromatischen Protonen des im Verhältnis häufigeren Isomeren absorbieren als komplexe Multipletts bei $\delta = 7,44$ und $7,61$ im Integralverhältnis 3:2. Dieses Aufspaltungsmuster wird auch bei den anti-Pyranophanonen **8** und **13** gefunden (s.u.) und weist somit auf anti-Konformation für **6a** hin.

Das im Verhältnis in geringerer Konzentration vorkommende Isomer zeigt dagegen ein Tripletts bei $\delta = 7,34$ ($^3J = 7,6$ Hz) und ein Dublett bei $\delta = 7,49$ ($^3J = 7,3$ Hz) im Integralverhältnis 2:3. Dieses Aufspaltungsmuster wird in der gleichen Form bei dem syn-Pyranophanon **9** gefunden (s.u.) und ist damit ein deutlicher Hinweis auf syn-Konformation für **6b**.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum absorbieren die Methylenkohlenstoffatome der beiden Konformere von **6** erwartungsgemäß als Tripletts bei $\delta = 25,5$ (**6b**) und $25,7$ (**6a**) ($^1J_{\text{CH}} = 143$ Hz) (Abb. 4).

Die Methylengruppe bildet ein Tripletts mit $^1J_{\text{CH}} = 142$ Hz, wobei die einzelnen Äste durch Fernkopplung unterschiedlich aufgespalten sind. Die Signale des häufigeren Isomeren **6a** bei $\delta = 24,6$ und $26,9$ zeigen einmal eine Aufspaltung im Bereich von $^3J_{\text{CH}} = 7-8$ Hz und, durch

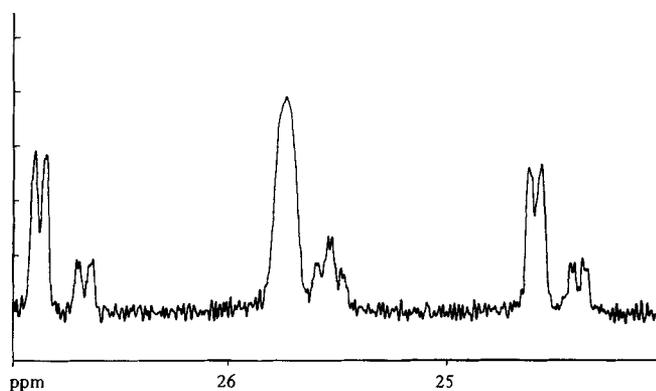


Abb. 4 Ausschnitt aus dem ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** im Bereich von 23-27 ppm (CDCl_3 , 125 MHz, 233 K)

Schultern lediglich abgedeutet, eine minimale Aufspaltung von $^3\text{J}_{\text{CH}} = 0\text{-}1$ Hz. Das zentrale Signal bei $\delta = 25,7$ spaltet bei noch tieferen Meßtemperaturen analog den äußeren Ästen auf.

Die Signale des selteneren Konformeren **6b** zeigen sowohl eine Aufspaltung im Bereich von $^3\text{J}_{\text{CH}} = 8\text{-}9$ Hz als auch eine solche von $^3\text{J}_{\text{CH}} = 2\text{-}3$ Hz.

Aus der Gruppe der sechzehn energetisch günstigsten Konformere von **6**, die durch Kraftfeldberechnung³⁾ ermittelbar ist, werden die bezüglich der Thiapropanobrücken symmetrischen Konformere ausgewählt (Abb. 5) [9].

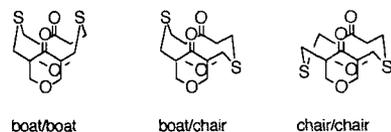


Abb. 5 Vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen syn-Konformere von **6**

Auf diese Weise erhält man ein syn-chair/chair-, insgesamt fünf syn-boat/boat- und ein anti-Konformer, die entsprechend 2,6, 4,3 – 9,9 und 16,3 kJmol^{-1} über dem gefundenen Energieminimum liegen (Tab. 1).

Tabelle 1 Gemittelte Diederwinkel Φ und berechnete Kopplungskonstanten $^3\text{J}_{\text{CH}}$ der „symmetrischen“ Konformationen von **6**

Konformation	gemittelter Diederwinkel Φ [°]	berechnete Kopplungskonstante [Hz]
syn-chair/chair	54,8	2,5
	166,9	8,5
syn-boat/boat	62,8	1,75
	174,7	8,8
anti	83,9	0,68
	165,3	8,4

Die Diederwinkel Φ des C-S-C-H-Fragmentes der jeweiligen Thiapropanobrücke werden bestimmt und über das Molekül, im Fall der fünf syn-boat/boat-Konformere zusätzlich noch untereinander gemittelt.

Mit Hilfe der Karplus-Beziehung [10] lassen sich daraus Kopplungskonstanten berechnen, die die Grundlage zur Simulation⁴⁾ der jeweiligen Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren darstellen (Abb. 6).

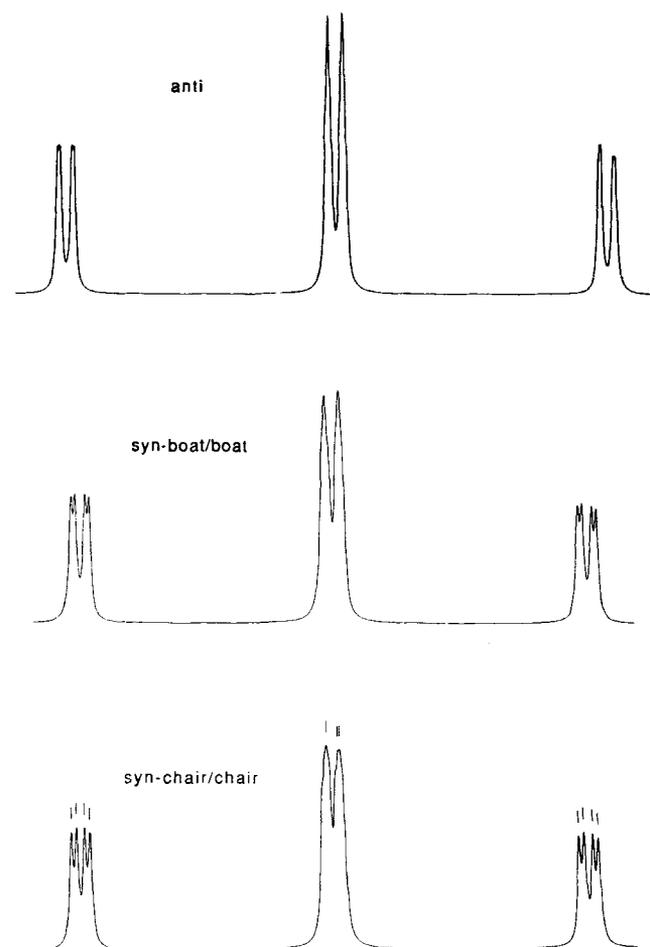


Abb. 6 Simulierte ^{13}C -NMR-Signale (anti, syn-boat/boat, syn-chair/chair) von **6**

Eine Unterscheidung zwischen syn-chair/chair- und boat/boat-Konformation ist anhand der simulierten Spektren nicht möglich, die Unterschiede zwischen anti- und syn-Konformation sind dagegen deutlich.

Der Vergleich mit dem tatsächlich aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** (s. Abb. 4) bestätigt die getroffene Konformationszuweisung in signifikanter Weise.

³⁾ Macromodel, Vers. 2.0 Treesearch – Routine, Batchmin MM2 – Kraftfeld, C. Stills, Columbia University, New York 1990

⁴⁾ PANIC (Parameter Adjustment in NMR Iteration Calculation)

[3.3]Dithiapyranophanon (**11**)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** zeigt im Bereich zwischen $\delta = 3,40 - 4,42$ vier Dubletts zweier AB-Systeme ($^2J = -14,95, -15,13$ Hz). Sie belegen die vollständige konformative Fixierung des Moleküls in Lösung, die bis zu einer Meßtemperatur von mindestens 373 K unverändert bleibt.

11 liegt bezüglich der aromatischen Struktureinheiten, aus denen es zusammengesetzt ist, zwischen **6**, das oberhalb von 313 K Beweglichkeit erlangt und 2,11-Dithia[3.3]metacyclophan, das bis mindestens 183 K flexibel ist [11]. Dieser Vergleich läßt die konformative Fixierung von **11** besonders ungewöhnlich erscheinen.

Offensichtlich müssen hier andere Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem intraannularen Proton H_i und dem partiell negativ polarisierten Carbonylsauerstoff der Pyran-4-on-Untereinheit für diese Fixierung verantwortlich sein.

[3.3]Dithiapyranophanon-*S,S,S',S'*-tetroxid (**7, 12**)

Bis(sulfon) **7** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum genau wie sein Edukt **6** temperaturabhängiges Verhalten. Allerdings spaltet das $^1\text{H-NMR}$ -Signal im Bereich von $\delta = 4,0 - 5,5$ erst bei einer Temperatur von 233 K in ähnlich breite „Signalberge“ auf. Bei 193 K zeigt das Spektrum die 4 Dubletts zweier AB-Systeme ($^2J = -14,2, -15,0$ Hz), de-

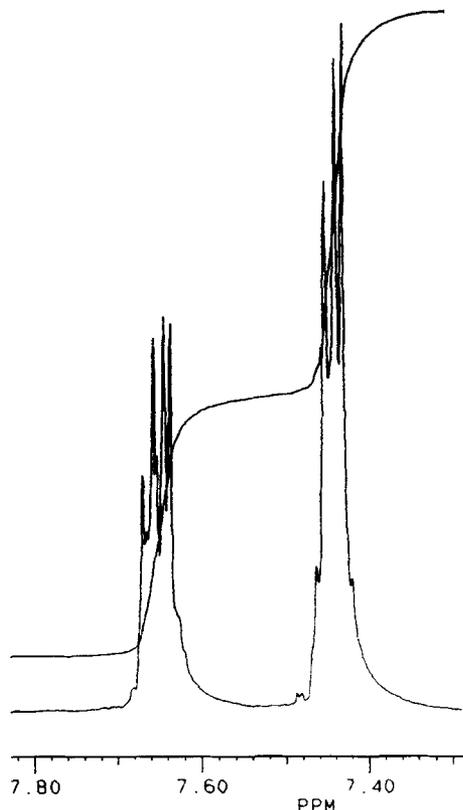


Abb. 7 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** im Bereich von $\delta = 7,3-7,8$ ppm (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K)

ren Integralintensitäten auf ein Isomerengleichgewicht von 1:4 schließen lassen. Auch hier wird das dynamische Gleichgewicht zwischen anti- **7a** und syn-Konformation **7b** beobachtet. Die moleküldynamischen Prozesse finden erstaunlicherweise mit geringerer Energiebarriere als bei **6** statt. Offensichtlich bietet die C-SO₂-C-Brücke größere Flexibilität als das C-S-C-Fragment.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** zeigt im Bereich von $\delta = 4,0-6,0$ 4 Dubletts zweier AB-Systeme ($^2J = -15,0, -14,6$ Hz), was in gleicher Weise wie bei Edukt **11** zu interpretieren ist.

[2.2]Pyranophanone (**8, 9, 13**)

Die Protonen der Ehtanobrücken beider [2.2]Pyranophanone **8** und **9** absorbieren als individuell unterschiedliche AA'XX'-Systeme, die mit denen des anti-[12] bzw. syn-Metacyclophans [13] vergleichbar sind. Bis zu einer Temperatur von 474 K lassen sich keine Anzeichen für Ringinversion beobachten. Die aromatischen Protonen der Phenylsubstituenten von **8** absorbieren als Multipletts bei $\delta = 7,44$ und $7,65$ im Integralverhältnis 3:2 (Abb. 7).

Die spektroskopische Untersuchung von **9** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ergibt ein aufgelöstes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, bei dem eine eindeutige Signalzuordnung der aromatischen Protonen anhand der Kopplungskonstanten ($^3J = 7,0$ Hz) und der Integralintensitäten möglich ist (Abb. 8).

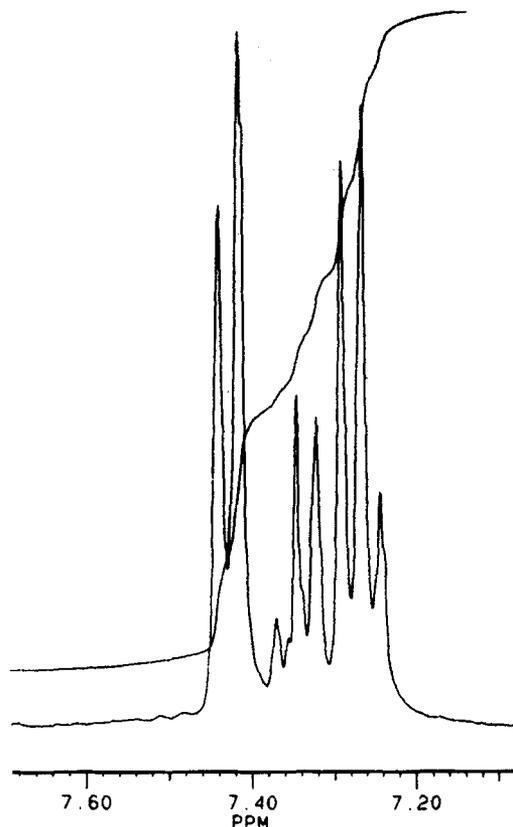


Abb. 8 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** im Bereich von $\delta = 7,1-7,6$ ppm ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 MHz, 298 K)

Die Aufnahme in CDCl_3 liefert dagegen ein überlagertes Spektrum mit einem Triplett bei $\delta = 7,25$ und einem Dublett bei $\delta = 7,33$ ($^3J = 7,5$ Hz) im Integralverhältnis 2:3 (Abb. 9).

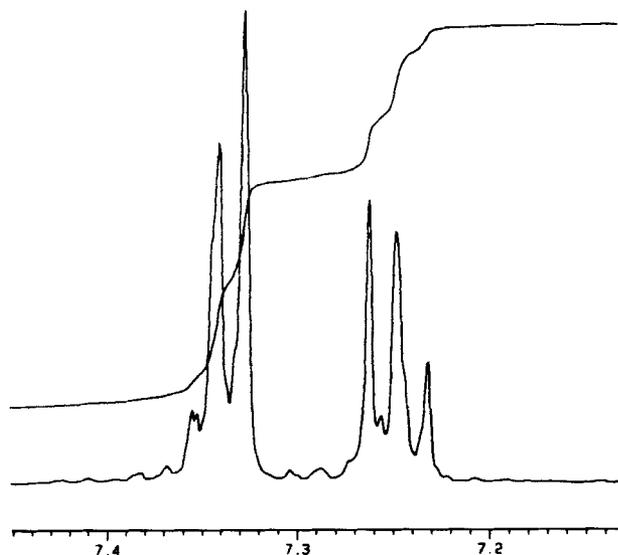


Abb. 9 Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** im Bereich von $\delta = 7,1\text{--}7,5$ ppm (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K)

Das intraannulare Proton H_i von **13** zeigt mit einem Wert von $\delta = 6,58$ die für anti-strukturierte [2.2]Metacyclophane typische Hochfeldverschiebung.

Die Protonen der Ethanobrücke absorbieren erwartungsgemäß als ABCD-System, die der Phenylsubstituenten als komplexe Multipletts bei $\delta = 7,53$ und $7,63$ im Integralverhältnis 3:2.

Bis zu einer Temperatur von 373 K konnten keine Anzeichen einer Ringinversion beobachtet werden.

Methylpyranophanole (**14**, **16**, **17**)

14 zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das gleiche $\text{AA}'\text{XX}'$ -System wie sein Edukt **8**, das jedoch um ca. 0,3 zu höherem Feld verschoben ist.

Im Gegensatz dazu zeigt **16** ein kompliziertes $\text{AA}'\text{BB}'$ -System, das sich von dem seinen Eduktes **9** deutlich unterscheidet.

Die Methyl- bzw. Hydroxylgruppen von **14** und **16** absorbieren bei $\delta = 1,18$ und $1,47$ bzw. $2,56$ und $3,24$.

17 zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wiederum das erwartete ABCD-System für die Protonen der Ethanobrücke, das um ca. 0,2 zu höherem Feld verschoben ist als die des Eduktes **13**. Die Methylgruppe absorbiert als Singulett bei $\delta = 1,01$, die Hydroxylgruppe als breites Signal bei $\delta = 1,59$.

Die chemische Verschiebung des intraannularen Protons H_i besitzt mit $\delta = 7,15$ einen für Aromaten „normalen“ Wert, da die zweite Untereinheit des Makrozyklus keine Abschirmung durch ein konjugiertes π -System hervorrufen kann.

In allen Fällen bleibt die Frage der Diastereomerie offen, da die Konfiguration der die Methyl- und Hydroxylgruppen-tragenden C-Atome bisher nicht geklärt werden konnte.

Pyrylophanium-Ion (**15**, **18**)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **15** zeigt ein Singulett bei $\delta = 2,04$, das der chemischen Verschiebung der intraannularen Methylgruppen entspricht (Abb. 10).

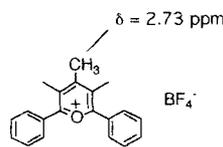


Abb. 10 3,4,5-Trimethyl-2,6-diphenylpyryliumtetrafluoroborat **19**

Sie sind damit um 0,69 zu höherem Feld verschoben als die Methylgruppe in 4-Position von **19**, eine Konsequenz der Abschirmung durch das π -System des Pyrylium-Kations in anti-Konformation.

Dieser Wert ist im Vergleich zu dem des analogen 4,12-Dimethyl[2.2]metacyclophans ($\Delta\delta = 1,76$ gegenüber Toluol) [12] relativ klein. Offenbar führt die Lokalisierung zweier positiver Ladungen in einem Molekül zu einer deutlichen Verminderung der abschirmenden Wirkung.

Die Protonen der Ethanobrücken absorbieren mit zwei Signalgruppen bei $\delta = 3,17$ und $4,11$, die nicht weiter aufgelöst sind.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** in TFA ist vollständig aufgelöst. Das Singulett bei $\delta = 1,08$ entspricht der intraannularen Methylgruppe, die damit um 1,65 bei höherem Feld absorbiert als die vergleichbare Methylgruppe in 4-Position von **19** ($\delta = 2,73$), ein Effekt der Abschirmung durch das π -System des benachbarten Homoaromaten. Der Betrag der Hochfeldverschiebung liegt in der Größenordnung des vergleichbaren 8-Methyl[2.2]Metacyclophans ($\delta = 0,48$; $\Delta\delta = 1,84$ gegenüber Toluol) [12].

Eindrucksvoller ist allerdings die Hochfeldverschiebung des intraannularen Protons H_i , das mit einem Wert von $\delta = 4,95$ um 2,2 zu höherem Feld verschoben ist als das H_i des Eduktes **17**. Dieser Wert liegt im Bereich vergleichbarer Daten des anti-[2.2]Metacyclophans ($\delta = 4,25$) [12]. Die Abschirmung durch den Heteroaromaten wird durch die positive Ladung im Ring offensichtlich nur geringfügig vermindert.

Die Ethanobrücken absorbieren als ABCD-System, das erwartungsgemäß weiter gespreizt und wie alle übrigen Signale zu tieferem Feld verschoben ist als die des Eduktes **17**.

Kristallstrukturen von **6**, **8**, **9** und **13**

Von dem [3.3]Dithiapyranophanon **6** und den [2.2]Pyranophanonen **8**, **9** und **13** wurde die Kristallstruktur durch Röntgen-Beugung an Einkristallen bestimmt.

[3.3]Dithiapyranophanon (**6**)

6 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, das Molekül selbst besitzt die Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_i), folglich sind die beiden Pyran-4-on-Ringsysteme parallel zueinander in anti-Konformation angeordnet, die Ringe sind praktisch eben (Abb. 11). Der untersuchte Kristall zeigte par-

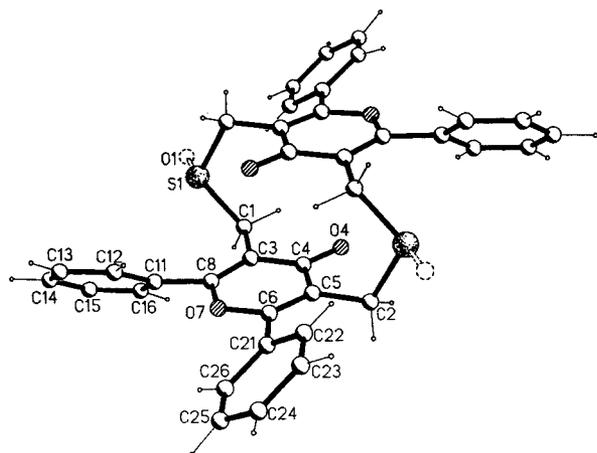


Abb. 11 XP-Zeichnung⁵⁾ eines Moleküls von **6** im Kristall (willkürliche Radien)

tielle Oxidation der S-Brücken: Zu 21% sind, statistisch verteilt, S=O-Funktionen mit einem S-O-Abstand von 138 pm eingebaut. Vermutlich trat diese Oxidation während des mehrwöchigen Kristallisationsprozesses durch Luftsauerstoff ein. Aus dem guten Verfeinerungsergebnis ($wR = 0,032$) und den sinnvollen Temperaturfaktoren schließen wir, daß die Geometrie des Hauptproduktes dadurch kaum verfälscht sein dürfte. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die gefundene anti-Konformation durch den Anteil oxidierten Produktes induziert wird. Die Torsionswinkel der Brücken betragen $77,7(3)^\circ$ ($C3-C1-S1-C2$) und $1,1(3)^\circ$ ($C5-C2-S1'-C1'$), $158,3(3)^\circ$ ($C2-S1-C1-H1'$), $-45,6(4)^\circ$ ($C2'-S1-C1-H2$) und $119,6(3)^\circ$ ($C1-S1-C2-H3$), $-118,5(3)^\circ$ ($C1-S1-C2-H4$).

Die Phenylsubstituenten sind um $42,6(5)^\circ$ (C8) und $34,1(2)^\circ$ (C6) aus der Ebene der Pyran-4-on-Ringe verdreht.

[2.2]Pyranophanon (**8**, **9** und **13**)

Von **8** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, deren vorläufige Ergebnisse wegen zu schlechter Qualität des Datensatzes keine Strukturdiskussion zulassen. Nach den vorliegenden Daten steht allerdings fest, daß **8** im Kristall anti-Konfiguration besitzt.

9 kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, das Molekül liegt in der cofacialen syn-Konformation vor (Abb. 12).

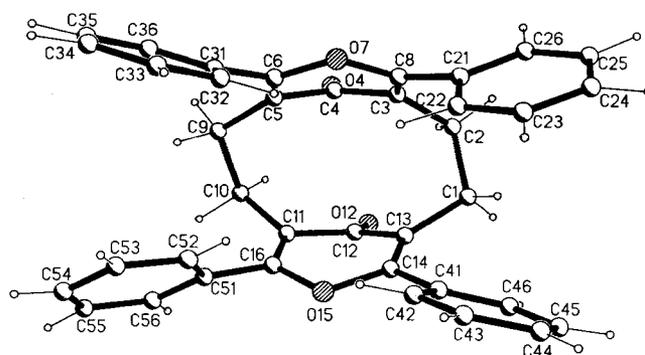


Abb. 12 XP-Zeichnung⁵⁾ eines Moleküls von **9** im Kristall (willkürliche Radien)

Beide Pyran-4-on-Ringe weisen, wie in [2.2]Metacyclophanen allgemein beobachtet wird, Wannenkongformation mit Winklung „nach außen“ auf. Die Diederwinkel zwischen der zentralen Ebene C3, C5, C6, C8 und den Ebenen C3, C4, C5 bzw. C6, O7, C8 betragen $23,8^\circ$ bzw. $14,4^\circ$, die zwischen der zentralen Ebene C11, C13, C14, C16 und den Ebenen C11, C12, C13 bzw. C14, O15, C16 sogar $29,6^\circ$ bzw. $8,8^\circ$. Diese Werte liegen in der Größenordnung der p-Benzochinon-Untereinheit im vergleichbaren syn-13, 16-Dimethoxy[2](2,6)-p-benzochinono [2] metacyclophan **20** ($27,1^\circ$ bzw. $10,1^\circ$) [14].

Die Ringe in **9** sind mit einem Winkel von $44,2^\circ$ zwischen den zentralen Ebenen allerdings deutlich stärker „aufgeklappt“ als in **20** ($33,0^\circ$), was mit der größeren Flexibilität der beiden Pyran-4-on-Ringe erklärt werden kann.

Dadurch sind die transannularen Abstände auf der „offenen“ Seite größer als die Summe der van der Waals-Radien (O7-O15), $449,5(3)$ pm, C8-C14, $372,7(4)$ pm, C6-C16, $365,7(4)$ pm).

Durch Verdrehung der Ringachsen O7, C4, O4 und O15, C12, O12 um $21,0^\circ$ gegeneinander wird an den Ethanobrücken eine gestaffelte Anordnung mit Torsionswinkeln von $41,4(4)^\circ$ (C13-C1-C2-C3) und $41,1(4)^\circ$ (C5-C9-C10-C11) ermöglicht.

Die Bindungen C3-C2, C5-C9, C13-C1 und C11-C10 sind um $18,6^\circ$, $18,3^\circ$, $18,6^\circ$ und $13,1^\circ$ jeweils aus der zentralen Ebene abgewinkelt; die Bindungen C1-C2 bzw. C9-C10 weisen mit Werten von $155,1(5)$ bzw. $155,8(5)$ pm nur leicht vergrößerte Bindungsabstände auf.

Die transannularen Abstände zwischen C4-C12 ($298,5(4)$ pm), C3-C13 ($285,8(4)$ pm), C5-C11 ($285,9(4)$ pm) und O4-O12 ($307,3(3)$ pm) sind erwartungsgemäß klein. Die Phenylsubstituenten sind um $39,7(2)^\circ$ (C8), $26,3(2)^\circ$ (C6), $31,7(2)^\circ$ (C14) und $51,6(2)^\circ$ (C16) gegen die entsprechende Zentralebene geneigt.

13 zeigt im Kristall anti-Konformation; beide Ringe sind wannenförmig deformiert. In der Struktur liegen zwei unabhängige Moleküle sehr ähnlicher Geometrie vor, so daß nur eines davon abgebildet (Abb. 13) und in seiner Geometrie diskutiert wird. Der Pyran-4-on-

⁵⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1989

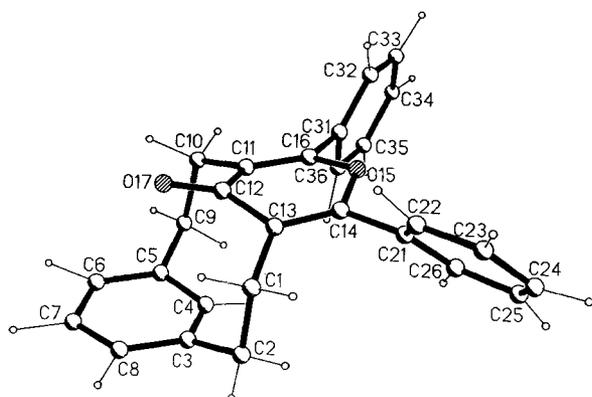


Abb. 13 XP-Zeichnung⁵⁾ eines Moleküls von **13** im Kristall (willkürliche Radien)

Ring weist zwischen der zentralen Ebene C11, C13, C14, C16 und C11, C12, C13 bzw. C14, O15, C16 Winkel im Wert von $22,0(3)^\circ$ bzw. $12,5(3)^\circ$ auf, die deutlich größer sind als die am vergleichbaren 12, 14-Diphenyl[2]metacyclo[2](2,6)-pyranophan-13-on **21** ($7,3(2)^\circ$ bzw. $14,9(2)^\circ$) [1]. Die Deformation des Phenylen-Ringes ist mit Winkeln zwischen den Ebenen C3, C5, C6, C8 und C3, C4, C5 bzw. C6, C7, C8 mit Werten von $9,2(4)^\circ$ bzw. $6,4(2)^\circ$ etwas geringer als bei **21** und liegt in der Größenordnung des anti-[2.2]Metacyclophans ($9,5$ bzw. $4,1^\circ$) [13].

Die Bindungen C13-C1 bzw. C11-C10 sind um $10,8(2)^\circ$ bzw. $17,7(2)^\circ$, die Bindungen C3-C2 bzw. C5-C9 um $14,4(3)^\circ$ bzw. $13,8(3)^\circ$ aus der jeweiligen Zentralebene abgewinkelt.

Die Torsionswinkel C5-C9-C10-C11 bzw. C13-C1-C2-C3 zeigen mit Werten von $56,1(4)^\circ$ bzw. $-61,4(4)^\circ$ gestaffelte Konformation an den Ethanobrücken an, die Bindungsabstände der Atome C1-C2 und C9-C10 sind mit Werten von $155,7(5)$ und $156,4(5)$ pm leicht vergrößert.

Die Atome C4 und C12 haben danach einen transannularen Abstand von $270,4(5)$ pm, die Atome C3 und C13 bzw. C5 und C11 von $295,8(5)$ bzw. $295,6(5)$ pm. Die Phenylsubstituenten sind um $55,6(5)^\circ$ (C14) und $65,8(4)^\circ$ (C16) gegen die Zentralebene geneigt.

Beschreibung der Versuche

NMR: (TMS als interner Standard bei Verwendung von CDCl_3 [D_6]Benzol, und [D]TFA) Bruker AMX – 500, Bruker AM – 400, Bruker AC – 300, – MS: Varian MAT CH 7 A, Varian MAT 711, – IR (KBr-Preßlinge): Bruker IFS 88. – Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop.

(±)-2-Methyl-1-phenylpentan-1,3-dion (**2**) [4]

Unter Schutzgas tropft man eine Lösung von $42,4$ ml ($0,4$ mol) Pentan-3-on (**1**) in 100 ml Diethylether zu der siedenden Aufschlammung von $19,2$ g ($0,8$ mol) NaH in 25 ml ($0,2$ mol) Benzoesäuremethylester und 50 ml Diethylether.

Unter Erhitzen zum Rückfluß tropft man im Verlauf von 2 h weitere 200 ml Diethylether zu und erhöht das Lösungsmittel-

volumen schließlich auf 400 ml durch Zutropfen von 50 ml Diethylether, während die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlt. Unter Kühlung der Reaktionsmischung im Eisbad hydrolysiert man das überschüssige NaH durch Zutropfen von 15 - 30 ml H_2O und neutralisiert anschließend durch tropfenweise Zugabe von 160 ml eisgekühlter Salzsäure (5 M).

Man trennt die beiden Phasen, schüttelt die wäßrige Phase mit 100 ml Diethylether und die vereinigte etherische Phase dreimal mit Portionen von je 100 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und anschließend mit 100 ml H_2O .

Nach Trocknen der etherischen Phase mit wasserfreiem MgSO_4 wird der Diethylether unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand i. Vak. grob destilliert und schließlich über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert; $14,0$ g (37%), Kp. 118 - $119^\circ\text{C}/0,3$. – IR (KBr): $\nu = 3430$ cm^{-1} , 3335 , 3064 , 2980 , 1722 , 1677 , 1596 , 1449 . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1,02$ (t, $^3\text{J} = 7,2$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -), $1,44$ (d, $^3\text{J} = 7,05$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}$ -), $2,5$ (dp, $^2\text{J} = -18$ Hz, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), $4,59$ (q, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, 1 H, $-\text{CH-CH}_3$), $7,33$ (t, $^3\text{J} = 7,3$ Hz, 2 H, m-Phenyl-H), $7,44$ (d, $^3\text{J} = 7,3$ Hz, 1 H, p-Phenyl-H), $7,85$ (t, $^3\text{J} = 8,3$ Hz, 2 H, o-Phenyl-H), $15,8$ (s, Enol). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 7,7$ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -), $13,7$ ($\text{CH}_3\text{-CH}$ -), $34,3$ ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$), $55,5$ ($-\text{CH-CH}_3$), $128,6$, $128,9$, $133,6$, $136,2$ (Phenyl-C), $197,6$ (Ph-CO), $207,4$ (CH-CO-CH_2). – MS (70 eV): m/z (%) = 190 ($3,4$) [M^+], 134 ($50,6$), 105 (100), 77 ($45,0$) $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ($190,24$) Ber.: C $75,67$ H $7,42$ Gef.: C $75,66$ H $7,46$ Molmasse 190 (MS)

(±)-2,4-Dimethyl-1,5-diphenylpentan-1,3,5-trion (**3**) [5]

Das Triketon **3** erhält man durch Zutropfen einer Lösung von $19,0$ g ($0,1$ mol) **2** und $25,0$ g ($0,18$ mol) Benzoesäuremethylester in 150 ml trockenem DME zu der siedenden Aufschlammung von $12,0$ g ($0,5$ mol) NaH in 150 ml DME im Verlauf von 30 - 60 min.

Nachdem die Reaktionsmischung weitere 4 h unter Rückfluß erhitzt wurde, destilliert man 100 - 150 ml des Lösungsmittels ab und läßt abkühlen.

Unter Kühlung im Eisbad schlämmt man mit 200 ml trockenem Diethylether auf und hydrolysiert das überschüssige NaH durch tropfenweise Zugabe von 200 ml H_2O . Man trennt die beiden Phasen, schüttelt die etherische Phase zweimal mit 100 ml H_2O und einmal mit 100 ml 1 proz. NaOH-Lösung. Die vereinigte wäßrige Phase wird erneut mit 100 ml Diethylether geschüttelt.

Durch Zugabe von 60 ml konz. Salzsäure zu der wäßrigen Phase und Köhlen fällt man das Triketon **3** über Nacht, reinigt es durch gründliches Waschen mit H_2O und Cyclohexan und trocknet es bei 60°C i. Vak. über Sikapent. Das so erhaltene Produkt wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Zur Analytik wird aus einem Gemisch Essigester/n-Hexan im Verhältnis $1:5$ umkristallisiert; $23,25$ g ($79,1\%$), Fp. 74 - 83°C . – IR (KBr) $\nu = 3399$ cm^{-1} , 3318 , 3063 , 2983 , 1710 , 1670 , 1594 , 1450 , 1332 , 1213 , 971 . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1,44$ (d, $^3\text{J} = 7,04$ Hz, 6 H, $\text{CH}_3\text{-CH}$ -), $4,67$ (q, $^3\text{J} = 7,03$ Hz, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}$ -), $7,39$ (t, $^3\text{J} = 7,5$ Hz, 4 H, m-Phenyl-H), $7,54$ (t, $^3\text{J} = 7,3$ Hz, 2 H, p-Phenyl-H), $7,81$ (d, $^3\text{J} = 7,3$ Hz, 4 H, o-Phenyl-H), $15,86$ (s, Enol). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) $\delta = 14,2$ ($\text{CH}_3\text{-CH}$ -), $54,1$ ($\text{CH}_3\text{-CH}$ -), $128,7$, $128,8$, $133,7$, $135,6$ (Phenyl-C), $198,7$ (Ph-CO-CH-), $202,2$ ($-\text{CH-CO-CH}$ -). – MS (70 eV): m/z (%) = 294 ($1,37$) [M^+], 189 ($6,6$), 161 ($9,5$), 105 (100) $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ($294,35$) Ber.: C $77,53$ H $6,16$ Gef.: C $77,55$ H $6,21$ Molmasse 294 (MS)

3,5-Dimethyl-2,6-diphenylpyran-4-on (4) [6]

Die Synthese von **4** gelingt durch Einrühren von 29,4 g (0,1 mol) **3** in 100 ml eisgekühlte konz. H₂SO₄. Nachdem die klare Lösung 4 h bei 0°C aufbewahrt wurde, gießt man sie in 1 Liter Eiswasser und neutralisiert unter Rühren mit festem Natriumhydrogencarbonat.

Der Rückstand wird gründlich mit Wasser gewaschen und aus DME umkristallisiert; 23,75 g (86,0%), Fp. 145°C (Ref. [15] 145°C). – IR (KBr): $\nu = 3191\text{ cm}^{-1}$, 3057, 2951, 1650, 1609, 1417, 1130. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 2,16$ (s, 6 H, -CH₃), 7,44-7,50 (m, 6 H, Phenyl-H), 7,56-7,62 (m, 4 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 11,7$ (-CH₃), 119,6 (Pyran-C-3, -5), 128,4, 128,8, 129,9, 133,2 (Phenyl-C), 160,4 (Pyran-C-2, -6), 180,8 (Pyran-C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 275 (100) [M⁺], 105 (15), 77 (28,5). C₁₉H₁₆O₂ (276,34) Ber.: C 82,58 H 5,84 Gef.: C 84,40 H 5,89 Molmasse 276 (MS).

3,5-Bis(brommethyl)-2,6-diphenylpyran-4-on (5) [7]

22,1 g (0,08 mol) **4**, 29,1 g (0,16 mol) NBS und 0,2 g DBP (Wassergehalt 20%) werden mit 125 ml CCl₄ 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen destilliert man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig ab, rührt den Rückstand 30 min mit 200 ml siedendem Ethanol und gibt das doppelte Volumen H₂O hinzu. Nach dem Abkühlen saugt man den Niederschlag ab, wäscht mehrfach mit eisgekühltem Ethanol und kristallisiert aus Aceton um; 21,0 g (60,5%). Fp. 172-174°C. – IR (KBr): $\nu = 3039\text{ cm}^{-1}$, 2983, 1637, 1421, 1223, 1170, 707. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 4,45$ (s, 4 H, -CH₂-Br), 7,52-7,59 (m, 6 H, Phenyl-H), 7,79-7,84 (m, 4 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 25,1$ (-CH₂-Br), 121,6 (Pyran-C-3, -5), 128,2, 128,9, 131,3, 131,4 (Phenyl-C), 163,4 (Pyran-C-2, -6), 176,0 (Pyran-C-4) – MS (70 eV): m/z (%) = 434 (4,81) [M⁺], 355 (52,1), 273 (10,5), 105 (100), 77 (28,7) C₁₉H₁₄O₂Br₂ (434,14) Ber.: C 52,56 H 3,25 Gef.: C 52,38 H 3,29 Molmasse 434 (MS)

7,9,16,18-Tetraphenyl-2, 11-dithia[3.3]-(3,5)-pyranophan-5, 14-dion (6)

Eine Lösung von 2,7 g (10⁻² mol) Na₂S · 7-9 H₂O in einer Mischung aus 100 ml DME (durch Kochen über FeSO₄ von Peroxiden befreit und unter Inertgas aufbewahrt) und 50 ml H₂O und von 4,34 g (10⁻² mol) **5** in 150 ml DME werden im Verlauf von 6 h synchron in 400 ml siedendes DME getropft. Man erhitzt noch weitere 42 h unter Rückfluß und destilliert anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig ab. Den festen Rückstand rührt man einige Zeit mit 100 ml siedendem CHCl₃ und filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab. Diese behandelt man noch zweimal in derselben Weise mit Portionen von je 50 ml. Die vereinigten Lösungen trocknet man mit wasserfreiem MgSO₄, engt sie auf ein Volumen von 3-5 ml ein und chromatographiert mit einem Laufmittelgemisch CHCl₃/Essigester 9:1 über eine Säule (50 · 3,2 cm) Kieselgel (ICN Silica 100-200, aktiv 60 Å). Danach destilliert man das Lösungsmittel der vereinigten Fraktionen unter vermindertem Druck vollständig ab, nimmt den Rückstand in wenig heißem CHCl₃ auf und fällt das Disulfid **6** durch tropfenweise Zugabe von Aceton. Der Niederschlag wird mehrmals mit Diethylether gewaschen und i. Vak. über Sikapent bei 130°C getrocknet; 0,81 g (26,5%), Fp 246-248°C. – IR (KBr): $\nu = 3059\text{ cm}^{-1}$, 2962, 1637, 1618, 1447, 692. – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 213

K): $\delta = 3,18$ (d, ²J = -15,51 Hz, 10,2% (rel. Int.), syn-CH₂-S), 3,46 (d, ²J = -13,45 Hz, 40,2% (rel. Int.) anti-CH₂-S), 3,55 (d, ²J = -13,61 Hz, 40,2% (rel. Int.), anti-CH₂-S), 4,55 (d, ²J = -15,26 Hz, 9,6% (rel. Int.), -CH₂-S), 7,33 (t, ³J = 7,4 Hz, syn-m-Phenyl-H), 7,44 (m. anti-Phenyl-H), 7,49 (d, ³J = 7,8 Hz, syn-o-, p-Phenyl-H), 7,59 (m. anti-Phenyl-H), (CD₂Cl₂, 233 K): $\delta = 3,19$ (d, ²J = -15,4 Hz, 11,5% (rel. Int.), syn-CH₂-S), 3,49 (d, ²J = -13,66 Hz, 38,8% (rel. Int.), anti-CH₂-S), 3,55 (d, ²J = -13,62 Hz, 38,8% (rel. Int.), anti-CH₂-S), 4,56 (d, ²J = -15,43 Hz, 10,9% (rel. Int.), syn-CH₂-S), 7,34 (t, ³J = 7,6 Hz, syn-m-Phenyl-H), 7,44 (t, ³J = 3,2 Hz, anti-Phenyl-H), 7,49 (d, ³J = 7,3 Hz, syn-o-, p-Phenyl-H), 7,61 (m. anti-Phenyl-H), (CD₂Cl₂, 253 K): $\delta = 3,20$ (d, ²J = -15,37 Hz, 12,0% (rel. Int.), syn-CH₂-S), 3,50-3,57 (s, 76,9% (rel. Int.), anti-CH₂-S), 4,57 (d, ²J = -15,49 Hz, 11,9% (rel. Int.), syn-CH₂-S), 7,34 (t, ³J = 7,5 Hz, syn-m-Phenyl-H), 7,45 (t, ³J = 3,2 Hz, anti-Phenyl-H), 7,50 (d, ³J = 7,6 Hz, syn-o-, p-Phenyl-H), 7,63 (m. anti-Phenyl-H), (CD₂Cl₂, 273 K): $\delta = 3,21$ (br. d. 10,0% (rel. Int.), syn-CH₂-S), 3,55 (m, 80,0% (rel. Int.), anti-CH₂-S), 4,58 (br. d. 10,0% (rel. Int.), syn-CH₂-S), 7,29-7,53 (m. Phenyl-H), 7,59-7,68 (m, Phenyl-H), (CDBr₃, 298 K): $\delta = 3,06$ -3,31 (br. s., syn-CH₂-S), 3,31-3,68 (br. s., anti-CH₂-S), 4,35-4,78 (br. s., syn-CH₂-S), 7,34-7,48 (m, Phenyl-H), 7,54-7,69 (m, Phenyl-H), (CDBr₃, 313 K): $\delta = 3,1$ -3,9 (br. s., -CH₂-S), 4,4-4,8 (br. s., syn-CH₂-S), 7,29-7,53 (m. Phenyl-H), 7,59-7,68 (m, Phenyl-H), (CDBr₃, 333 K): $\delta = 3,55$ (br. s., 8 H, -CH₂-S), 7,37-7,44 (m. Phenyl-H), 7,54-7,58 (m, Phenyl-H), (CDBr₃, 353 K): $\delta = 3,62$ (br. s., 8 H), -CH₂-S), 7,34-7,43 (m, Phenyl-H), 7,54-7,58 (m. Phenyl-H), (CDBr₃, 383 K): $\delta = 3,63$ (s, 8 H, -CH₂-S), 7,34-7,43 (m, Phenyl-H), 7,54-7,58 (m, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 223 K, 125 MHz): häufigeres Isomeres: $\delta = 25,73$ (dt, ¹J_{CH} = 143,0 Hz, ³J_{CH} = 7,0 Hz, -CH₂-S), 121,90 (s. Pyran-C-3, -5), 128,4 (dd, ¹J_{CH} = 160,1, ³J_{CH} = 3,3 Hz, p-Phenyl-C), 128,7 (d, ¹J_{CH} = 161,9 Hz, m-Phenyl-C), 130,01 (ddd, ¹J_{CH} = 160,0 Hz, ³J_{CH} = 7,45 Hz, o-Phenyl-C), 131,8 (d, ³J_{CH} = 6,4 Hz, ipso-Phenyl-C), 160,85 (d, ³J_{CH} = 2,8 Hz, Pyran-C-2, -6), 177,88 (s, Pyran-C-4), selteneres Isomeres: $\delta = 25,54$ (ddt, ¹J_{CH} = 142,0 Hz, ³J_{CH} = 7-8 Hz, 2-3 Hz, -CH₂-S), 121,95 (s. Pyran-C-3, -5), 128,20 (d, ¹J_{CH} = 160,52 Hz, p-Phenyl-C), 128,26 (d, ¹J_{CH} = 161,20 Hz, m-Phenyl-C), 130,45 (ddd, ¹J_{CH} = 162,2 Hz, ³J_{CH} = 7,26 Hz, 7,34 Hz, o-Phenyl-C), 132,37 (t, ³J_{CH} = 7,80 Hz, ipso-Phenyl-C), 161,1 (d, ³J_{CH} = 3,31 Hz, Pyran-C-2, -6), 178,12 (s. Pyran-C-4). – MS (FD): m/z (%) = 612 (100) [M⁺]

C₃₈H₂₈O₄S₂ (612,77) Ber.: C 74,48 H 4,61 Gef.: C 72,88 H 4,68 Molmasse 612 (MS)

16,18-Diphenyl-2, 11-dithia[3]-metacyclo[3](3,5)pyranophan-14-on (11)

Eine Lösung von 4,34 g (10⁻² mol) 3,5-Bis(brommethyl)pyran-4-on (**5**) in 150 ml CHCl₃ und eine Lösung von 1,7 g 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol (10⁻² mol) (**10**) und 0,8 g (2 · 10⁻² mol) NaOH in 150 ml 90proz. Ethanol werden unter laufendem Inertgas im Verlauf von 6 h synchron zu 400 ml siedendem Ethanol getropft. Man erhitzt noch weitere 42 h unter Rückfluß und destilliert anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig ab. Den festen Rückstand rührt man einige Zeit mit 100 ml siedendem CHCl₃ und filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab. Diese behandelt man noch zweimal in derselben Weise mit Portionen von je 50 ml. Die vereinigten Lösungen trocknet man mit wasserfreiem

MgSO₄, engt sie auf ein Volumen von 3-5 ml ein und chromatographiert mehrmals mit einem Laufmittelgemisch CH₂Cl₂/Aceton 97:3 über eine Säule (60 · 3,2 cm) Kieselgel (ICN Silica 100-200, aktiv 60 A). Danach destilliert man das Lösungsmittel der vereinigten Fraktionen unter vermindertem Druck vollständig ab, wonach ein viskoser Rückstand verbleibt, der beim Trocknen i. Vak. schaumig aufwächst. Das so erhaltene Produkt wird ohne weitere Reinigung für die weitere Reaktion eingesetzt; 1,61 g (36,8%), Fp. nicht bestimmbar. – IR (KBr): $\nu = 3054 \text{ cm}^{-1}$, 2907, 1638, 1603, 1396, 1144, 762, 697. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 3,48$ (d, ²J = -14,95 Hz, 1 H, H_{ax} der Pyran-CH₂-Gr.), 3,53 (d, ²J = -15,12 Hz, 1 H, H_{ax} der Phenyl-CH₂-Gr.), 3,76 (d, ²J = 15,14 Hz, 1 H, H_{eq} der Phenyl-CH₂-Gr.), 4,37 (d, ²J = -14,95 Hz, 1 H, H_{eq} der Pyran-CH₂-Gr.), 7,07 (dd, ³J = 7,6 Hz, ⁴J = 1,4 Hz, 2 H, H_m), 7,28 (t, ³J = 7,5 Hz, 1 H, H_p), 7,32 (br. s., 1 H, H_i), 7,40-7,50 (m, 10 H, Phenyl-Subst.). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 26,3$ (-CH₂-), 37,5 (-CH₂-), 121,6 (Pyran-C-3, -5), 126,7, 128,0, 128,5, 128,6, 130,2, 130,7, 133,0, 139,0 (Phenyl-C), 161,5 (Pyran-C-2, -6), 178,3 (Pyran-C-4). – MS (FD): m/z (%) = 442 (100) [M⁺] C₂₇H₂₂O₂S₂ (442,59) Ber.: C 73,27 H 5,01, Gef.: C 69,83 H 4,54 Molmasse 442 (MS)

S,S-Tetroxide (7, 12)

Zu der 90°C warmen Aufschlammung von 10⁻³ mol der entsprechenden [3.3]Dithiaphanone **6** und **11** in 10 ml Eisessig fügt man 3 ml 35proz. H₂O₂ und erhitzt weitere 4 h auf 120°C. Nach Abkühlen und Stehen über Nacht saugt man den Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit Diethylether und trocknet i. Vak. bei 130°C über festem KOH.

7,9,16,18-Tetraphenyl-2,11-dithia[3.3](3,5)-pyranophan-5,14-dion; 2,2,11,11-tetroxid (7)

0,675 g (99,8%), Fp. 308-315°C. – IR (KBr): $\nu = 3064 \text{ cm}^{-1}$, 2974, 2932, 1639, 1620, 1312, 1110. – ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 193 K): $\delta = 4,07$ (d, ²J = -14,23 Hz, 10,25% (rel. Int.), -CH₂-SO₂-), 4,23 (d, ²J = -14,97 Hz, 39,75% (rel. Int.), -CH₂-SO₂-), 4,63 (d, ²J = -14,65 Hz, 10,25% (rel. Int.), CH₂-SO₂-), 5,14 (d, ²J = -15,13 Hz, 39,75% (rel. Int.), -CH₂-SO₂-), 7,41-7,63 (m, 12 H, m-, p-Phenyl-H), 7,64-7,91 (m, 8 H, o-Phenyl-H), (CD₂Cl₂, 213 K): $\delta = 4,12$ (br. s., 10,70% (rel. Int.), -CH₂-SO₂-), 4,22 (br. s., 39,30% (rel. Int.), -CH₂-SO₂-), 4,65 (br. s., 10,70 % (rel. Int.), -CH₂-SO₂-), 5,15 (br. s., 39,30% (rel. Int.), -CH₂-SO₂-), 7,39-7,65 (m, 12 H, m-, p-Phenyl-H), 7,66-7,86 (m, 8 H, o-Phenyl-H), (CD₂Cl₂, 233 K): $\delta = \text{ca. } 3,85\text{-}5,22$ (br. s., 8 H, -CH₂-SO₂-), 7,38-7,59 (m, 12 H, m-, p-Phenyl-H), 7,63-7,77 (m, 8 H, o-Phenyl-H), (CD₂Cl₂, 253 K): $\delta = 4,51$ (br. s., 8 H, -CH₂-SO₂-), 7,38-7,62 (m, 12 H, m-, p-Phenyl-H), 7,64-7,78 (m, 8 H, o-Phenyl-H), ([D₆]DMSO, 300 MHz, 298 K): $\delta = 4,51$ (s, 8 H, -CH₂-SO₂-), 7,45-7,52 (m, 12 H, m-, p-Phenyl-H), 7,76-7,84 (m, 8 H, o-Phenyl-H). – (¹³C-NMR, [D₆]DMSO, 75 MHz, 298 K): $\delta = 51,9$ (-CH₂-SO₂-), 112,9 (Pyran-C-3, -5), 128,6, 128,8, 131,0, 131,9 (Phenyl-C) 165,3 (Pyran-C-2, -6), 175,8 (Pyran-C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 676 (0,5) [M⁺], 612 (0,6), 548 (95,0), 273 (45,4), 105 (100), 77 (59,8) C₃₈H₂₈O₈S₂ (676,76) Ber.: C 67,44 H 4,17 Gef.: C 67,84 H 4,16 Molmasse 676 (MS)

16,18-Diphenyl-2,11-dithia[3]metacyclo-[3](3,5)-pyranophan-14-on; 2,2,11,11-tetroxid (12)

0,414 g (81,8%), Fp. 308-320°C (Zersetzung). – IR (KBr): $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 2984, 2947, 1635, 1602, 1317, 1116, 703, 697. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 4,08$ (dd, ²J = -15,02 Hz, ⁴J = 2,90 Hz, 1 H, H_{ax} der Pyran-CH₂-Gr.), 4,20 (dd, ²J = -14,59 Hz, ⁴J = 2,65 Hz, 1 H, H_{ax} der Phenyl-CH₂-Gr.), 4,37 (d, ²J = -14,58 Hz, 1 H, H_{eq} der Phenyl-CH₂-Gr.), 5,08 (d, ²J = -15,02 Hz, 1 H, H_{eq} der Pyran-CH₂-Gr.), 7,26 (br. s., 1 H, H_i), 7,36 (t, ³J = 7,8 Hz, 1 H, H_p), 7,43-7,53 (m, 10 H, Phenyl-Subst.), 7,60 (d, ³J = 7,8 Hz, 2 H, H_m). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 49,8$ (-CH₂-), 61,2 (-CH₂-), 113,3 (Pyran-C-3, -5), 127,2, 128,2, 128,3, 128,9, 131,0, 131,1, 132,0, 134,9 (Phenyl-C), 166,2 (Pyran-C-2, -6), 177,1 (Pyran-C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 506 (0,8) [M⁺], 378 (71,4), 361 (66,7), 273 (51,6), 219 (39,1), 105 (100), 77 (57,7) C₂₇H₂₂O₆S₂ (506,59) Ber.: C 64,02 H 4,38 Gef.: C 62,87 H 4,54 Molmasse 506 (MS)

6,8,14,16-Tetraphenyl[2.2](3,5)-pyranophan-4,12-dion (8, 9)

Die Pyrolyse von **7** wird bei einer Temperatur von 600-640°C durchgeführt. Das Pyrolysat wird mit CHCl₃ von Kühlfinger und Metallgehäuse abgespült und nach Einengen auf ein Volumen von etwa 0,5 ml über eine Säule (40 · 3,2 cm) Kieselgel (ICN Silica 100-200, aktiv 60 A) mit einem Laufmittelgemisch CHCl₃/Essigester im Verhältnis 9:1 chromatographiert. Die entsprechenden Fraktionen werden vereinigt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert; **8**: 0,15g (59,4%, bezogen auf 0,3 g Einwaage), Fp. 327°C (CH₂Cl₂, Sublimation > 250°C). – IR (KBr): $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 2968, 1641, 1619, 1387, 1159, 1148, 1018, 759, 698. – ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 2,51$ (m, 4 H, H_{ax}), 2,92 (m, 4 H, H_{eq}), 7,38-7,48 (m, 12 H, Phenyl-H), 7,60-7,68 (m, 8 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 27,1$ (-CH₂-), 123,3 (Pyran-C-3, -5), 128,5, 129,1, 129,9, 133,3 (Phenyl-C), 159,4 (Pyran-C-2, -6), 183,7 (Pyran-C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 548 (81,6) [M⁺], 471 (2,5), 443 (21,8), 273 (51,4), 105 (100), 77 (36,1) C₃₈H₂₈O₄ (548,64) Ber.: C 83,19 H 5,14 Gef.: C 83,00 H 5,05 Molmasse 548 (MS)

9: 0,018 g (7,4% bezogen auf 0,3 g Einwaage), Fp. 260-265°C (Essigester, Sublimation > 230°C). – IR (KBr): $\nu = 3058 \text{ cm}^{-1}$, 2962, 2905, 1643, 1447, 1382, 1141, 762, 692. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): $\delta = 2,35$ (m, 4 H, H_{ax}), 3,18 (m, 4 H, H_{eq}), 7,27 (t, ³J = 7,0 Hz, 8 H, m-Phenyl-H), 7,35 (t, ³J = 7,0 Hz, 4 H, p-Phenyl-H), 7,43 (d, ³J = 7,0 Hz, 8 H, o-Phenyl-H). – (CDCl₃, 500 MHz): $\delta = 2,54$ (m, 4H, H_{ax}), 3,50 (m, 4 H, H_{eq}), 7,25 (t, ³J = 7,5 Hz, 8 H, m-Phenyl-H), 7,33 (d, ³J = 7,5 Hz, 12 H, o-, p-Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 23,4$ (-CH₂-), 121,6 (Pyran-C-3, -5), 128,2, 128,5, 129,9, 132,1, (Phenyl-C), 158,7 (Pyran-C-2, -6), 183,3 (Pyran-C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 548 (91,6) [M⁺], 531 (27,3), 514 (21,0), 273 (36,4), 105 (100), 77 (21,0) C₃₈H₂₈O₄ (548,64) Ber.: C 83,19 H 5,14 Gef.: C 83,05 H 5,26 Molmasse 548 (MS)

14,16-Diphenyl[2]metacyclo[2](3,5)-pyranophan-12-on (13)

Die Pyrolyse von **12** wird bei einer Temperatur von 700°C durchgeführt. Man wäscht das Rohprodukt mit CHCl₃ von Kühlfinger unter Metall- bzw. Glasteilen der Apparatur, destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig ab und kristallisiert um; 0,89 g (54,0%, bezogen auf 0,22 g Ein-

waage), Fp. 191-193°C (Essigester). – IR (KBr) $\nu = 3055\text{ cm}^{-1}$, 2921, 2853, 1627, 1444, 1378, 1148, 1120, 762, 702. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K): $\delta = 2,27$ (ddd, $^2\text{J} = -12,5\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 12,3, 4,2\text{ Hz}$, 2 H, H_{ax} der Pyran- CH_2 -Gr.), 2,76 (ddd, $^2\text{J} = -12,7\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 12,3, 4,2\text{ Hz}$, 2 H, H_{ax} der Phenyl- CH_2 -Gr.), 2,82-2,9 (m, 4 H, H_{eq}), 6,58 (s, 1 H, H_i), 7,07 (dd, $^3\text{J} = 7,5\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,6\text{ Hz}$, 2 H, H_m), 7,35 (t, $^3\text{J} = 7,5\text{ Hz}$, 1 H, H_p), 7,48-7,52 (m, 6 H, m-, p-Phenyl-H der Phenyl-Subst.), 7,62-7,65 (m, 4 H, o-Phenyl-H der Phenyl-Subst.) (CDBr_3 , 373 K): $\delta = 2,21$ (ddd, $^2\text{J} = -11,7\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 11,7, 5,0\text{ Hz}$, 2 H, H_{ax} der Pyran- CH_2 -Gr.), 2,66-2,75 (m, 4 H, Phenyl- CH_2), 2,81 (dt, $^2\text{J} = -12,1\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 3,5, 3,5\text{ Hz}$, 2 H, H_{eq} der Pyran- CH_2 -Gr.), 6,48 (s, 1 H, H_i), 6,97 (dd, $^3\text{J} = 7,5\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5\text{ Hz}$, 2 H, H_m), 7,25 (t, $^3\text{J} = 7,5\text{ Hz}$, 1 H, H_p), 7,43-7,47 (m, 6 H, m-, p-Phenyl-H der Phenyl-Subst.), 7,56-7,58 (m, 4 H, o-Phenyl-H der Phenyl-Subst.) (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 2,24$ (ddd, $^2\text{J} = -12,2\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 12,2, 3,6\text{ Hz}$, 2 H, H_{ax} der Pyran- CH_2 -Gr.), 2,67 (dt, $^2\text{J} = -11,9\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 3,4, 3,4\text{ Hz}$, 2 H, H_{eq} der Phenyl- CH_2 -Gr.), 2,74 (dt, $^2\text{J} = -12,6\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 3,5, 3,5\text{ Hz}$, 2 H, H_{eq} der Pyran- CH_2 -Gr.), 3,03 (ddd, $^2\text{J} = -12,6\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 12,2, 3,6\text{ Hz}$, 2 H, H_{ax} der Phenyl- CH_2 -Gr.), 6,75 (s, 1 H, H_i), 7,05 (dd, $^3\text{J} = 7,5\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,7\text{ Hz}$, 2 H, H_m), 7,08-7,10 (m, Phenyl-H), 7,34-7,40 (m, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 29,0$ ($-\text{CH}_2-$), 38,4 ($-\text{CH}_2-$), 122,3, 126,2, 128,6, 129,9, 130,4, 130,8, 133,3, 139,7 (Pyran-C-3, -5 und Phenyl-C), 157,9 (Pyran-C-2, -6), 181,0 (Pyran-C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 378 (89,9), $[\text{M}^+]$, 361 (87,7), 273 (25,7), 219 (32,6), 189 (17,7), 105 (100), 77 (21,0) $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (378,47) Ber.: C 85,69 H 5,8 Gef.: C 85,96 H 5,73 Molmasse 378 (MS)

4,12-Dimethyl-6,8,14,16-tetraphenyl[2.2](3,5)-pyranophan-4,12-diol (14)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 55 mg (10^{-4} mol) **8** in 25 ml trockenem THF gibt man unter Schutzgas 0,5 ml Me-Li (5proz. in Diethylether, $8 \cdot 10^{-4}$ mol). Nach zehnmütigem Rühren fügt man 1 ml wäßrige 50proz. HBF_4 zu der Reaktionsmischung und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck weitgehend ab.

Der Rückstand wird mit 20 ml H_2O versetzt, dreimal mit Portionen von je 20 ml Diethylether extrahiert und die vereinigte etherische Phase mit wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren vom Trockenmittel engt man die Lösung schonend bei geöffnetem Kolben ein, wodurch ein gelber Feststoff auskristallisiert, den man i. Vak. bei 100°C über Silicagel trocknet; 0,03 g (51,7%). – IR (KBr): $\nu = 3487\text{ cm}^{-1}$, 3062, 2963, 1661, 1441, 1277, 1168, 1123, 1048, 908, 757, 696. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 1,18$ (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2,28 (m, 4 H, H_{ax}), 2,56 (s, 2 H, $-\text{OH}$), 260 (m, 4 H, H_{eq}), 7,33-7,43 (m, 12 H, Phenyl-H), 7,51-7,58 (m, 8 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K): $\delta = 25,6$ ($-\text{CH}_2-$), 27,9 ($-\text{CH}_3$), 68,4 (Pyran-C-4), 121,6 (Pyran-C-3, -5), 128,5, 128,8, 129,3, 134,3 (Phenyl-C), 150,1 (Pyran-C-2, -6). – MS (70 eV): m/z (%) = 580 (0,2) $[\text{M}^+]$, 565 (94,7), 523 (5,0), 459 (5,3), 275 (10,9), 105 (100), 77 (66,1), 43 (55,1) $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (580,73) Ber.: C 82,73 H 6,25 Gef.: C 81,28 H 6,27 Molmasse 580 (MS)

4,12-Dimethyl-6,8,14,16-tetraphenyl[2.2](3,5)-pyranophan-4,12-diol (16)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 50 mg ($9 \cdot 10^{-5}$ mol) **9** in 3 ml trockenem THF gibt man unter Schutzgas 0,5 ml Me-Li

(5proz. in Diethylether, $8 \cdot 10^{-4}$ mol). Nach zehnmütigem Rühren fügt man 2,0 ml wäßrige 50proz. HBF_4 -Lösung hinzu. Die erhaltene Lösung wird mit 20 ml H_2O versetzt und dreimal mit Portionen von je 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein gelbbrauner öliger Rückstand, der nochmals dreimal mit CHCl_3 extrahiert wird. Nach Einengen der Lösung chromatographiert man auf einer Säule (30 · 2,0 cm) Kieselgel (ICN, 100-200 aktiv 60 A) mit einem Laufmittelgemisch CHCl_3 /Essigester im Verhältnis 9:1. Von den vereinigten Fraktionen wird das Lösungsmittel vollständig unter vermindertem Druck abdestilliert und der feste Rückstand aus Essigester durch schonendes Einengen bei geöffnetem Kolben auskristallisiert; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 1,47$ (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2,46-2,56 (m, 4 H, H_{ax}), 2,66-2,77 (m, 4 H, H_{eq}), 3,24 (s, 2 H, $-\text{OH}$), 7,14-7,62 (m, 20 H, Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K): $\delta = 23,3$ ($-\text{CH}_3$), 24,4 ($-\text{CH}_2-$), 74,7 (Pyran-C-4), 113,6 (Pyran-C-3, -5), 122,6, 126,3, 127,0, 127,6, 127,9, 128,4, 129,0, 135,1 (Phenyl-C), 146,1 (Pyran-C-2, -6).

12-Methyl-14,16-diphenyl[2]metacyclo-(3,5)pyranophan-12-ol (17)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 76 mg ($2 \cdot 10^{-4}$ mol) **13** in 1,5 ml trockenem THF gibt man 0,5 ml Methyllithium (5proz. in Diethylether, $8 \cdot 10^{-4}$ mol). Nach zehnmütigem Rühren fügt man 0,1 ml wäßrige 50proz. HBF_4 hinzu und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck weitgehend ab. Der ölige Rückstand wird mit 20 ml H_2O versetzt und dreimal mit Portionen von je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen trocknet man mit wasserfreiem MgSO_4 und engt die Lösung nach Abfiltrieren vom Trockenmittel auf ein kleines Volumen ein, aus dem das Produkt durch weiteres schonendes Einengen bei geöffnetem Kolben in farblosen Kristallen auskristallisiert; 0,03 g (38,1%). Fp. 146°C (Ether). – IR (KBr): $\nu = 3550\text{ cm}^{-1}$, 3027, 2960, 2854, 1663, 1600, 1493, 1263, 1103, 1047, 1022, 801. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K): $\delta = 1,01$ (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1,59 (br. s, 1 H, $-\text{OH}$), 2,08 (ddd, $^2\text{J} = -13,1\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 13,1, 3,5\text{ Hz}$, 2 H, H_{ax}), 2,27 (ddd, $^2\text{J} = -12,2\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 12,2, 3,8\text{ Hz}$, 2 H, H_{ax}), 2,60 (dt, $^2\text{J} = -12,0\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 3,3, 3,3\text{ Hz}$, 2 H, H_{eq}), 3,0 (dt, $^2\text{J} = -13,6\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 3,5, 3,5\text{ Hz}$, 2 H, H_{eq}), 7,04 (dd, $^3\text{J} = 7,5\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5\text{ Hz}$, 2 H, H_m), 7,15 (s, 1 H, H_i), 7,32 (t, $^3\text{J} = 7,5\text{ Hz}$, 1 H, H_p), 7,36-7,50 (m, 6 H, m-, p-Phenyl-H), 7,64 (m, 4 H, o-Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 298 K): $\delta = 27,2$ ($-\text{CH}_2-$), 27,9 ($-\text{CH}_3$), 37,1 ($-\text{CH}_2-$), 70,6 (Pyran-C-4), 120,1 (Pyran-C-3, -5), 126,4, 128,6, 129,2, 129,5, 130,4, 135,7, 140,9 (Phenyl-C) 148,1 (Pyran-C-2, -6). – MS (70 eV): m/z (%) = 394 (2,5) $[\text{M}^+]$, 379 (97,1), 361 (91,9), 105 (100), 77 (62,7) $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (394,52) Ber.: C 85,25 H 6,64 Gef.: C 82,60 H 6,63 Molmasse 394 (MS)

3,4,5-Trimethyl-2,6-diphenyl-pyryliumtetrafluoroborat (19)

Zu einer Lösung von 0,278 g 3,5-Dimethyl-2,6-diphenylpyran-4-on (10^{-3} mol) (**4**) in 2 ml trockenem THF, die man mittels eines Eisbades auf 0°C kühlt, fügt man 1,0 ml Me-Li (5proz. in Diethylether, $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol). Nach zehnmütigem Rühren gibt man 0,4 ml 50proz. wäßrige HBF_4 ($3 \cdot 10^{-3}$ mol) in die leicht gelbe Lösung, wodurch ein gelb-brauner Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird mit weiteren 10 ml Diethylether und 10 ml H_2O gerührt und anschließend abge-

saugt. Nach gründlichem Waschen mit H₂O und Diethylether trocknet man den Rückstand, kristallisiert um und trocknet i. Vak. bei 100°C über Silicagel; 0,274 g (75,7%). Zersetzung > 165°C (Aceton). – IR (KBr): $\nu = 3067 \text{ cm}^{-1}$, 2924, 1601, 1431, 1058, 737. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 2,56$ (s, 6 H, -CH₃ an C-3, -5), 2,73 (s, 3 H, -CH₃ an C-4), 7,52–7,66 (m, 6 H, Phenyl-H), 7,74–7,80 (m, 4 H, Phenyl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 16,1$ (-CH₃ an C-3, -5), 20,2 (-CH₃ an C-4), 129,1, 130,1, 131,9, 132,6 (Pyrylium-C-3, -5, Phenyl-C), 169,3 (Pyrylium-C-2, -6), 174,9 (Pyrylium-C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 275 (10,9) [M⁺], 273 (100), 105 (12,8), 77 (23,2)
C₂₀H₁₉O⁺BF₄⁻ (362,17) Ber.: C 66,33 H 5,29 Gef.: C 66,32 H 5,32 Molmasse 275 [M⁺] (MS)

Pyrylophanium-Ionen (15, 18)

Die Methyl-Pyranophanole **14** bzw. **17** werden mit etherischer 50proz. HBF₄ gerührt, der Rückstand mehrmals mit trockenem Ether gewaschen und unter Schutzgas abgesaugt.

4,12-Dimethyl-6,8,14,16-tetraphenyl-[2.2](3,5)-pyryliumtetrafluoroborat (15)

¹H-NMR (TFA, 10% CDCl₃, 500 MHz, 298 K): $\delta = 2,04$ (s, 6 H, -CH₃), 3,17 (m, 4 H, H_{ax}), 4,11 (m, 4 H, H_{eq}), 7,77 (t, ³J = 7,5 Hz, 8 H, m-Phenyl-H), 7,87 (t, ³J = 7,2 Hz, 4 H, p-Phenyl-H), 7,99 (d, ³J = 7,4 Hz, 8 H, o-Phenyl-H). – ¹³C-NMR ([D]TFA, 75 MHz, 298 K): $\delta = 24,3$ (-CH₃), 33,1 (-CH₂-), 130,2, 132,0, 132,5, 135,6, 137,4 (Pyrylium-C-3, -5, Phenyl-C), 173,0 (Pyrylium-C-2, -4, -6)

12-Methyl-14,16-diphenyl[2]metacyclo-[2](3,5)-pyrylophaniumtrifluoroacetat (19)

¹H-NMR (TFA, 10% CDCl₃, 500 MHz, 298 K): $\delta = 1,08$ (s, 3 H, -CH₃), 2,42 (ddd, ²J = -12,7 Hz, ³J = 12,7, 4,2 Hz, 2 H, H_{ax}), 2,95 (ddd, ²J = -13,1 Hz, ³J = 13,1, 4,2 Hz, 2 H, H_{ax}), 3,31 (dt, ²J = -13,0 Hz, ³J = 3,4, 3,4 Hz, 2 H, H_{eq}), 4,0 (dt, ²J = -13,8 Hz, ³J = 3,5, 3,5 Hz, 2 H, H_{eq}), 4,95 (s, 1 H, H_i), 7,38 (dd, ³J = 7,5 Hz, ⁴J = 1,0 Hz, 2 H, H_m), 7,53 (t, ³J = 7,5 Hz, 1 H, H_p), 7,77 (t, ³J = 7,5 Hz, 2 H, m-Phenyl-H), 7,84 (t, ³J = 7,5 Hz, 1 H, p-Phenyl-H), 7,94 (d, ³J = 7,5 Hz, 2 H, o-Phenyl-H). – ¹³C-NMR ([D]TFA, 75 MHz, 298 K): $\delta = 21,0$ (-CH₃), 34,7 (-CH₂-), 40,1 (-CH₂-), 128,6, 131,5, 131,8, 134,8, 135,7, 135,9, 138,8, 140,1 (Pyrylium-C-3, -4, -5, Phenyl-C), 169,6 (Pyrylium-C-2, -6)

Röntgenstrukturanalysen⁶⁾

Die Kristallstrukturen von **6**, **9** und **13** wurden mit Hilfe eines Vierkreis-Diffraktometers ermittelt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff mit voller Matrix verfeinert (SHELXTL – PLUS⁵⁾).

⁶⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57320, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Bei **6** konnten alle H-Atome lokalisiert und mit gruppenweise gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinert werden, sie wurden jedoch in den letzten Zyklen zugunsten eines besseren Reflex/Parameter-Verhältnisses nur noch „reitend“ eingerechnet. In einer abschließenden Differenzfourier-Synthese trat ein Elektronendichtemaximum ca. 140 pm neben dem S-Atom auf, das als O-Atom mit 21% Besetzung verfeinert werden konnte. Es resultierte $wR = 0,032$ für 1411 Reflexe.

Bei **9** wurden ebenfalls alle H-Atome gefunden, jedoch nur die Methylen-H-Atome frei verfeinert, während die der Phenylreste mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen mitgeführt wurden. Die Struktur wurde mit 2842 Reflexen auf $wR = 0,041$ verfeinert.

Die Kristallstruktur von **13** enthält zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Auch hier konnten alle H-Atome lokalisiert werden, sie wurden jedoch ebenfalls in den letzten Verfeinerungszyklen mit gruppenweise gemeinsamen Temperaturfaktoren „reitend“ eingerechnet. Mit 4152 Reflexen wurde die Struktur in Raumgruppe P2₁/n(Z=8) auf $wR = 0,048$ verfeinert.

Literatur

- [1] W. Massa, M. Schween, F. W. Steuber, S. Wocadlo, Chem. Ber. **123** (1990) 1119
- [2] W. Massa, M. Schween, F. W. Steuber, S. Wocadlo, Chem. Ber. **123** (1990) 1587
- [3] W. Flitsch, M. Niedenbrück, Liebigs Ann. Chem. **1991**, 55
- [4] Vgl. F. W. Swamer, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 1352
- [5] a) Vgl. M. L. Miles, T. M. Harris, C. R. Hauser, J. Org. Chem. **30** (1965) 1007; b) Vgl. V. Nelson, W. E. Noland, W. E. Parhan, Org. Synth. Coll. Vol. **V** (1973) 718
- [6] a) Vgl. R. J. Light, C. R. Hauser, J. Org. Chem. **25** (1960) 538; b) Vgl. V. Nelson, W. E. Noland, W. E. Parhan, Org. Synth. Coll. Vol. **V** (1973) 721
- [7] Vgl. L. Horner, E. H. Winkelmann, Angew. Chem. **71** (1959) 349
- [8] a) Vgl. K. Ziegler, in: „Methoden der Organischen Chemie“, (Houben-Weyl-Müller), G. Thieme, Stuttgart 1955, 4. Aufl. Bd. IV/2, 73; b) F. Vögtle, Chem. Ztg. **96** (1972) 396
- [9] G. J. Bodwell, L. Ernst, H. Hopf, P. G. Jones, J. P. McNally, D. Schomburg, Chem. Ber. **123** (1990) 2381
- [10] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie“, Thieme, Stuttgart **1984**, 477
- [11] T. Sato, M. Wakabayashi, K. Hata, M. Kainosho, Tetrahedron Lett. **27** (1971) 2737
- [12] F. Vögtle, P. Neumann, Angew. Chem. **84** (1972) 75
- [13] R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. W. Bushnell, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 3340
- [14] H. A. Staab, K. Reibel, C. Krieger, Chem. Ber. **118** (1985) 1230
- [15] J. D. von Mikusch, Angew. Chem. **71** (1959) 311

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Werner Massa
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße
D-35032 Marburg, Bundesrepublik Deutschland