

Konformationsanalysen von pyrolytisch erzeugten [2.2]Phanen des 4-Pyranons

Werner Massa, Michael Schween, Friedrich W. Steuber* und Sigrid Wocadlo

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 2. November 1989

Key Words: Pyranophanes / Sulfone pyrolysis / Ring strain

Conformational Analyses of [2.2]Phanes of 4-Pyranone Generated by Pyrolysis

The synthesis of the first phanes of 4-pyranone is accomplished by pyrolysis of bis(sulfone) **4**. Analogously, **9**, **10**, and **11** are synthesized. While **5** is conformationally mobile in solution, **9** and **10** are fixed (up to 100°C) and exhibit *anti* conformation as shown by X-ray structural analysis (**9**) and computer simulation of the ¹H-NMR spectra (**11**). Like **9** and **11**, **5** exists in

a staircase-like structure in the crystal. The ¹H-NMR spectra of the metaparacyclophane **10** shows coalescence of the signals of the methylene protons at room temperature. The flexibility of **10** at 60°C is interpreted as a swinging process. The crystal structure of bis(sulfone) **8a** shows that the two planar rings are tilted by 60° with respect to each other.

[2.2]Cyclophane mit Heterocyclen als Untereinheiten werfen bereits für sich genommen interessante Fragen auf, z. B. zu ihrer Stereochemie und zur konformativen Beweglichkeit¹⁾. Sie sind aber gleichzeitig in präparativer Hinsicht überaus interessant, wenn, wie bei den Phanen des 4-Pyranons, die unseres Wissens bisher unbekannt sind, die vorhandenen „freien“ oder „geschützten“ Funktionalitäten vielfältige chemische Reaktionen erlauben²⁾ und damit zur

Synthese anderer, schwer zugänglicher Makrocyclen mit diversen funktionellen Gruppen geeignet erscheinen.

Synthesen

Die Darstellung von **5** folgt konventionellen Wegen der Phan-Chemie. 2,6-Bis(brommethyl)-3,5-diphenyl-4-pyranon (**2**) wird aus 2,6-Dimethyl-3,5-diphenyl-4-pyranon³⁾ (**1**) durch NBS-Bromierung in 57proz. Ausbeute erhalten.

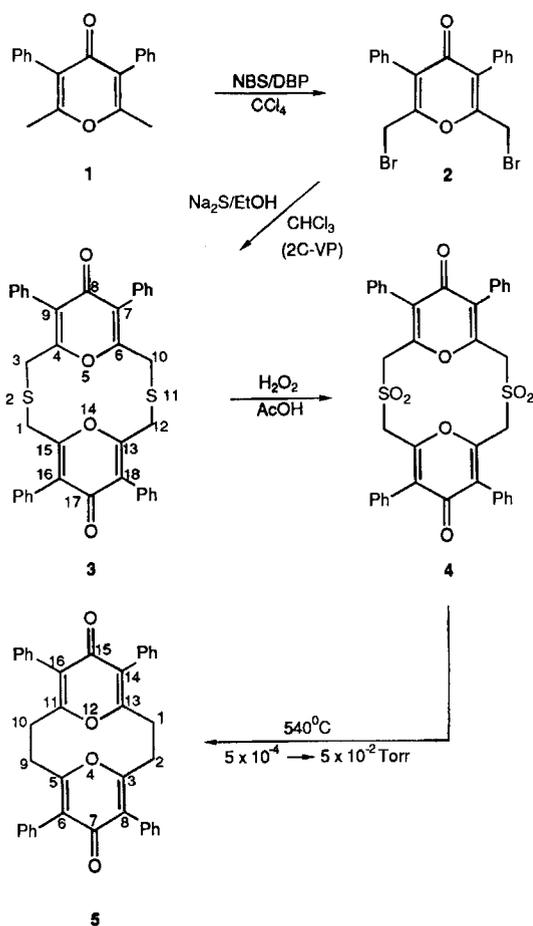
Die Synthese von **3** gelingt mittels Na₂S in Inertgasatmosphäre unter Anwendung des Zwei-Komponenten-Verdünnungsprinzips (2C-VP)⁴⁾ in 42proz. Ausbeute. Oxidation von **3** mit 30proz. H₂O₂-Lösung in Eisessig bei 100°C führt mit einer Ausbeute von 81% zum Bis(sulfon) **4**⁴⁾, das zum Phan **5** des 4-Pyranons pyrolysiert wird⁵⁾.

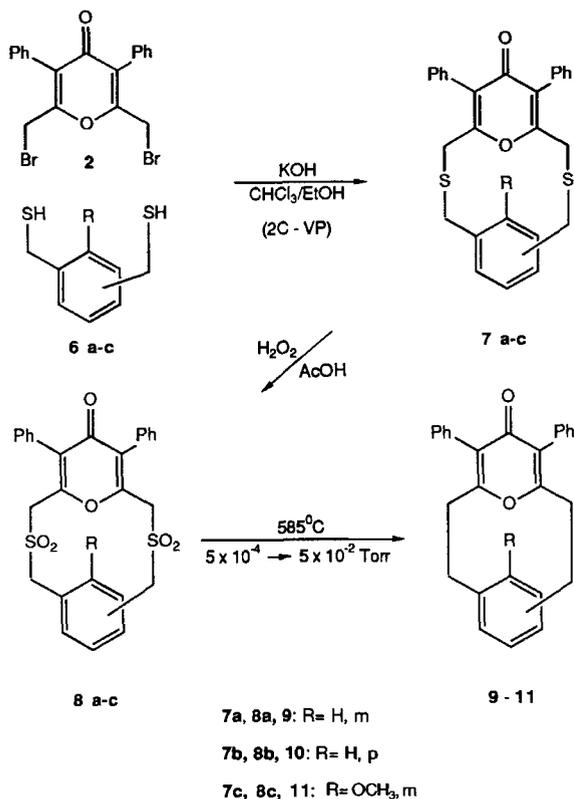
Die Dithiole **6a–c** synthetisiert man aus den entsprechenden Bis(brommethyl)benzolen nach der Thioharnstoff-Methode⁶⁾ in Ausbeuten von 78, 91 und 69%. Wiederum unter Anwendung des Zwei-Komponenten-Verdünnungsprinzips cyclisiert man **6a–c** jeweils mit **2** zu den cyclischen Bis(sulfiden) **7a–c**, die in der oben beschriebenen Weise zu den entsprechenden Bis(sulfonen) **8a–c** oxidiert werden. Die Gasphasen-Pyrolysen von **8a–c** bei 5×10^{-4} – 5×10^{-2} Torr und 585°C ergeben die Pyranophanone **9–11** in Ausbeuten von 45, 25 und 35%.

Konformationsanalysen in Lösung – Ergebnisse der NMR-Untersuchungen

Dithiapyranophandion **3** und Dithiapyranophanone **7a–c**

Die Dithiaphane **3**, **7a** und **7b** sind bei Raumtemperatur erwartungsgemäß konformativ beweglich, die Signale der Methylen-Protonen erscheinen in den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 300 MHz) jeweils als scharfe Singulets. Bemerkenswert ist lediglich die Tieffeldverschiebung des intranularen Protons H_i des Metacyclophans **7a** von etwa 0.9 ppm gegenüber dem Edukt ($\delta = 8.21$; Edukt **6a**: $\delta = 7.34$). Wir interpretieren diese durch eine H-Brücken-artige Wech-





selwirkung dieses Protons mit dem Ring-Sauerstoff-Atom des 4-Pyranon-Rings, die aus der, im Modell erkennbaren, in *syn*- wie in *anti*-Konformation bestehenden Nähe beider Atome zueinander resultiert.

Im Gegensatz zu **3**, **7a** und **7b** ist **7c** wegen seiner intraanularen Methoxy-Gruppe konformativ fixiert. Hier sind die Methylen-Protonen jeweils diastereotop und stellen zwei AB-Systeme dar, so daß insgesamt vier Dubletts erscheinen. Die Interpretation ist zwingend, daß nur eines der beiden möglichen Konformeren, *syn* oder *anti*, vorliegen kann, da bei gleichzeitiger Existenz beider Konformerer acht Dubletts erscheinen müßten. Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß für die Protonen der intraanularen Methoxy-Gruppe auch nur ein einziges Singulett erscheint.

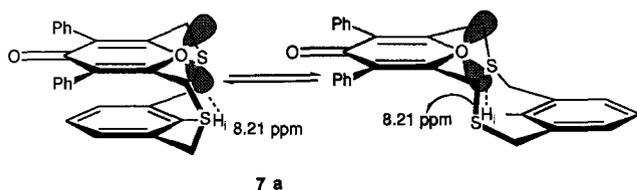


Abb. 1. H-Brücken-artige Wechselwirkung des intraanularen Protons in **7a** mit dem Ring-Sauerstoff-Atom (δ -Werte in ppm)

Dithiaphan-*S,S,S',S'*-tetroxide **4** und **8a-c**

Für die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren der Bis-(sulfone) **4** und **8a-c** ([D₆]DMSO, 300 MHz) gilt Analoges wie für ihre jeweiligen Edukte: Nur bei **8c** ist bei Raumtemperatur und auch bei 373 K keine Konformationsumkehr zu beobachten. Wie bei **7c** lassen auch die NMR-Daten von

8c keine Entscheidung für eine der beiden möglichen Konformationen zu.

Pyranophandion **5**

Die Konformationsumkehr des Pyranophandions **5** ist bei Raumtemperatur ungehindert möglich [¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): scharfes Singulett der Methylen-Protonen bei $\delta = 2.77$]. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den Beobachtungen am [2.2](2,6)Pyridinophan, einer wegen des Fehlens intraanularer Substituenten vergleichbaren Verbindung, überein, bei dem die Konformationsumkehr gleichfalls ungehindert ist⁷⁾. Interessanter noch als die Moleküldynamik von **5** in Lösung ist seine Kristallstruktur, die durch eine Röntgen-Strukturanalyse ermittelt wurde (s. u.).

Phanon **9**

Das Phanon **9** ist, im Gegensatz zu seinem Edukt **8a** und zum Pyranonophandion **5** bis +100 °C ([D₆]DMSO, 400 MHz) konformativ fixiert⁸⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) erscheinen für die Methylen-Protonen drei Gruppen scharfer Signale (komplexe Multipletts zweier ABCD-Systeme mit einem Intensitätsverhältnis von 2:4:2). Eine Gruppe von Methylen-Protonen am selben C-Atom (Intensität 4) muß chemisch annähernd äquivalent sein, da keine Frequenzverschiebung beobachtbar ist ($\delta = 2.82-2.87$). Die am anderen Methylen-C-Atom gebundenen Protonen sind hingegen deutlich voneinander verschieden; bei diesen handelt es sich offenbar um die zum Heterocyclus α -ständigen. Die äquatorialen Protonen (H¹_e, vgl. Abb. 2) sind, wie man im Modell deutlich erkennt, durch die Phenyl-Substituenten in 3- und 5-Position stark abgeschirmt, und ihre Signale erscheinen als komplexes Multiplett bei $\delta = 1.84-1.92$. Die axialen Protonen (H¹_a) sind dagegen als Folge des induktiven Effekts des Ring-Sauerstoff-Atoms leicht entschirmt, und ihre Signale erscheinen als komplexes Multiplett bei $\delta = 2.90-2.97$ (eine Spin-Simulation zur Ermittlung von Kopplungskonstanten wurde nicht durchgeführt).

Interessant ist die chemische Verschiebung des intraanularen Protons H_i von $\delta = 6.62$. Man beobachtet hier,

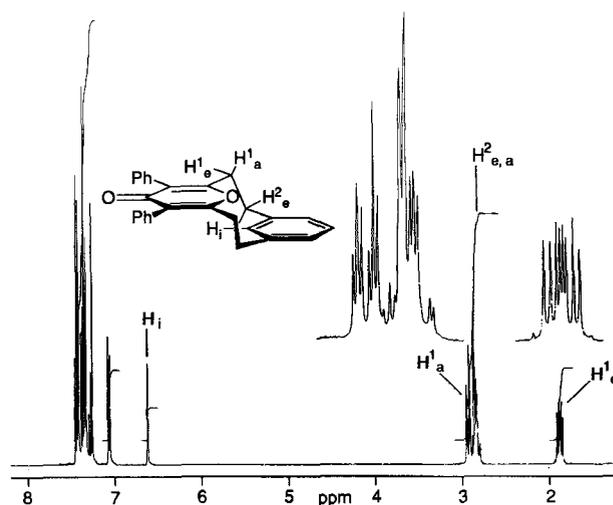


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von **9** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C)

im Gegensatz zu den vergleichbaren Protonen der Vorstufen [Bis(sulfid) **7a**: $\delta(H_i) = 8.21$, Bis(sulfon) **8a** $\delta(H_i) = 7.97$], einen deutlichen abschirmenden Effekt, der nur durch die Wechselwirkung dieses Protons mit dem π -System des Heterocyclus in *anti*-Konformation erklärbar ist, wie man auch im Modell erkennt⁸). Die Tatsache, daß nur ein einziges Singulett erscheint und die Röntgen-Strukturanalyse (s. u.) beweisen die alleinige Existenz der *anti*-Konformation.

Phanon **10**

Phanon **10** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 400 MHz) bei Raumtemperatur Koaleszenz für Methylen- und Phenylen-Protonen. Die Messungen bei 218 und 333 K ermöglichen jedoch eine schlüssige Interpretation der Dynamik von **10**.

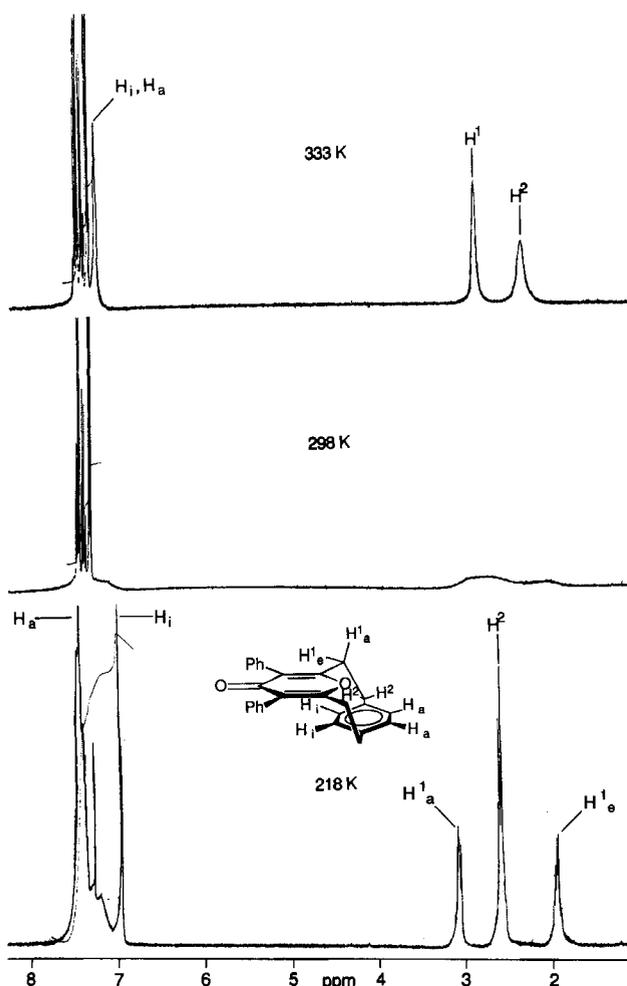


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** bei 218, 298 und 333 K (CDCl_3 , 400 MHz)

Die Situation bei 218 K ähnelt der von **9** bei Raumtemperatur: Wiederum befindet sich offenbar eine Gruppe von Methylen-Protonen der „eingefrorenen“ Konformation in chemisch ähnlicher Umgebung (komplexes Multiplett bei $\delta = 2.56 - 2.63$, Intensität 4). Die Protonen-Signale der anderen Methylen-Gruppen erscheinen hingegen deutlich verschieden (Multiplett bei $\delta = 3.07 - 3.12$, Intensität 2; Multiplett bei $\delta = 1.92 - 2.01$, Intensität 2), wobei die Zuord-

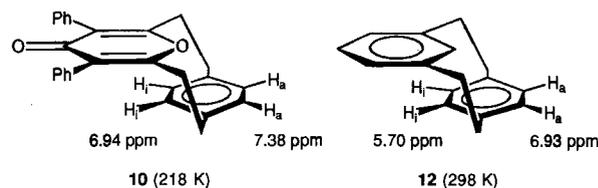


Abb. 4. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der Phenylen-Protonen von **10** bei 218 K (CDCl_3 , 400 MHz) und **12** bei 298 K (CDCl_3 , 400 MHz) (δ -Werte in ppm)

nungen analog zu denen bei **9** zu treffen sind. Die Beobachtung zweier Singulets für die Phenylen-Protonen ergibt sich (bei fixierter Konformation) aus der Unterscheidbarkeit von inneren, d. h. „unter“ dem Heterocyclus liegenden (H_i in Abb. 4, $\delta = 6.94$) und äußeren Protonen (H_a , $\delta = 7.38$); diese Beobachtungen stimmen tendenziell mit denen überein, die von Metaparacyclophan **12** bekannt sind, das bereits bei Raumtemperatur konformativ fixiert ist⁹.

Der deutlich geringere Abschirmungseffekt für H_i bei **10** im Vergleich zu dem bei **12** ergibt sich aus der Nicht-Aromatizität des Heterocyclus. Berücksichtigt man jedoch die Möglichkeit der Pyrylium-Enolat-Grenzstruktur von **10**, so könnte man die zwar kleinere, aber dennoch beobachtbare Abschirmung auch als Ergebnis aus abschirmendem Ringstromeffekt des Pyrylium-Ringes einerseits und dem aus der positiven Ladung resultierenden entschirmenden Effekt andererseits erklären. Die Frage, welcher Art der dynamische Prozeß ist, den Phanon **10** bei höheren Temperaturen vollzieht, kann nicht vollständig beantwortet werden. Formal muß nämlich zunächst zwischen einem „Schaukel- oder Umklappvorgang“ und einer Rotation des Phenylen-Rings um die durch die Brückenkopfatome C-3 und C-8 verlaufende Achse unterschieden werden¹⁰, wie sie in Abb. 5 und 6 schematisch dargestellt sind.

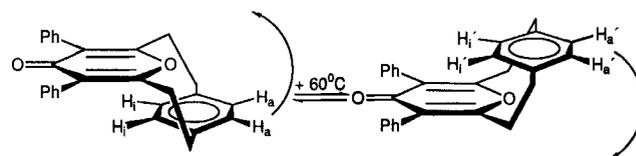


Abb. 5. Schaukelprozeß von **10** bei $+60^\circ\text{C}$ (Vorgang S)

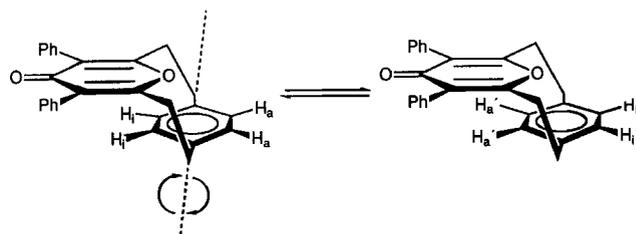


Abb. 6. Theoretisch denkbare Rotation des Phenylen-Rings in **10** um seine Brückenkopfatome (Vorgang R)

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 333 K beweist lediglich, daß der Schaukelprozeß (S), der auch im Modell realisierbar ist, stattfindet: die „breiten Berge“ der Methylen- und Phenylen-Protonen-Signale (bei 298 K) sind zugunsten verbreiteter Singulets bei $\delta = 2.26$ und 2.80 bzw. 7.17 verschwunden. Äquatoriale und axiale Protonen jeder Methylen-Gruppe

sind nun voneinander ebenso wenig zu unterscheiden wie die Phenylprotonen H_i und H_a . Um zu prüfen, ob auch Rotation des Phenyl-Ringes stattfinden kann, müßte eine Modellschubstanz mit größeren Substituenten am Phenyl-Ring (etwa CH_3 oder Cl) untersucht werden. Wäre deren Koaleszenztemperatur für die Phenylprotonen deutlich höher als die von **10**, so wäre dies ein Indiz dafür, daß auch die ermittelte Koaleszenztemperatur von **10** diejenige des Rotationsprozesses ist und daß bei höherer Temperatur neben „Schaukeln“ (S) auch Rotation (R) stattfindet. Wäre die Koaleszenztemperatur der Modellschubstanz jedoch nicht oder nur unwesentlich verschieden von der von **10**, was wir vermuten, so bezieht sich die Koaleszenztemperatur von **10** lediglich auf den Schaukelprozeß.

Phanon 11

Das 1H -NMR-Spektrum von **11** (Abb. 7) zeigt für die Methylen-Protonen vier Gruppen scharfer Signale (zweier ABCD-Systeme), die eine eindeutige Konformationsanalyse der fixierten Konformation mittels Spinsimulation ermöglichen.

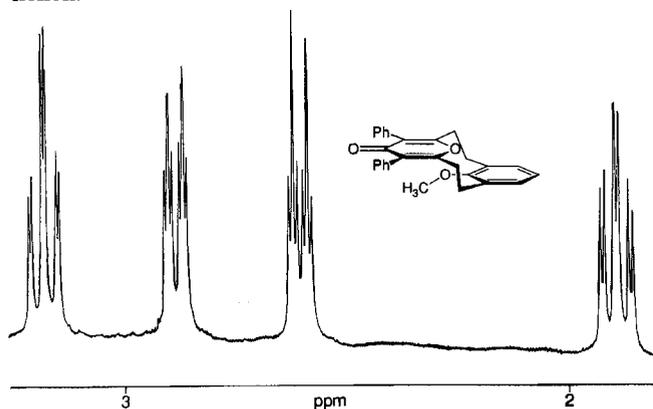


Abb. 7. 1H -NMR-Spektrum der Methylen-Protonen von **11** ($CDCl_3$, 400 MHz)

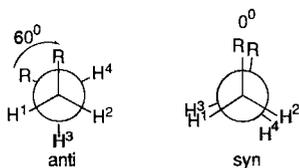


Abb. 8. Diederwinkel der Substituenten R einer Ethylen-Brücke in *syn*- und *anti*-Konformation

Hauptunterscheidungskriterium zwischen *syn*- und *anti*-Konformation ist der unterschiedliche Diederwinkel der Substituenten an den Ethylen-Brücken, in *syn*-Konformation beträgt er idealerweise 0° , in *anti*-Konformation 60° (Abb. 8).

Mit der Karplus-Beziehung¹¹⁾ ist eine eindeutige Entscheidung für die *anti*- und gegen die *syn*-Konformation möglich: Alle vicinalen *trans*-Kopplungen ($\phi = 180^\circ$) liegen erfahrungsgemäß im Frequenzbereich von 10–16 Hz¹²⁾. Bei [2.2]Metacyclophan z. B., dessen *anti*-Konformation durch eine Röntgen-Strukturanalyse¹³⁾ belegt ist, beträgt sie z. B. 12.3 Hz¹⁴⁾. Dieselbe $^3J_{H^1,H^2}$ -Kopplung liegt in un-

serem Fall vor. Auch die *gauche*-Kopplungen (3J_g) der *anti*-Konformation liegen mit 3.6 Hz ($^3J_{H^1,H^3}$) 3.7 Hz ($^3J_{H^2,H^3}$) und 3.4 Hz ($^3J_{H^2,H^4}$) ebenso in dem Erwartungsbereich (3–5 Hz)¹²⁾ wie die geminalen $^2J_{H^1,H^2}$ und $^2J_{H^3,H^4}$ (-12.6 bzw. -12.8 Hz)¹⁵⁾. Die Richtigkeit der Zuordnungen beweist die Identität des nach experimentellen Daten simulierten Spektrums¹⁶⁾ mit dem tatsächlich erhaltenen.

Aus allen Phanen des 4-Pyranons sind inzwischen Pyranophanium-Salze synthetisiert worden. Die Diskussion dieser neuartigen Verbindungen erfolgt an anderer Stelle.

Kristallstrukturen von **5**, **8a** und **9**

Von [2.2](2,6)Pyranophan-7,15-dion **5**, dem „gemischten“ [2.2]Phanon **9** mit 4-Pyranon- und Phenyl-Ring und der „gemischten“ Bis(sulfon)-Zwischenstufe **8a**, die zu den [3.3]-Phanen zu rechnen ist, wurde die Kristallstruktur durch Röntgen-Beugung an Einkristallen bestimmt.

Pyranophandion **5** · Aceton

5 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Äquivalent Aceton. Dieses liegt dicht neben einem Symmetriezentrum und ist einer Lagefehlordnung unterworfen, so daß die Methyl-Gruppen bei beiden alternativen Orientierungen etwa zur Deckung kommen. Die Pyranophandion-Einheit selbst besitzt die Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_i), folglich liegen die beiden 4-Pyranon-Ringe parallel zueinander (Abb. 9). Es liegt die treppenartige *anti*-Konformation vor, der Torsionswinkel $C2-C1-C7'-C6'$ zeigt mit $-73.2(4)^\circ$ *gauche*-Konformation in der Brücke an (Tab. 1).

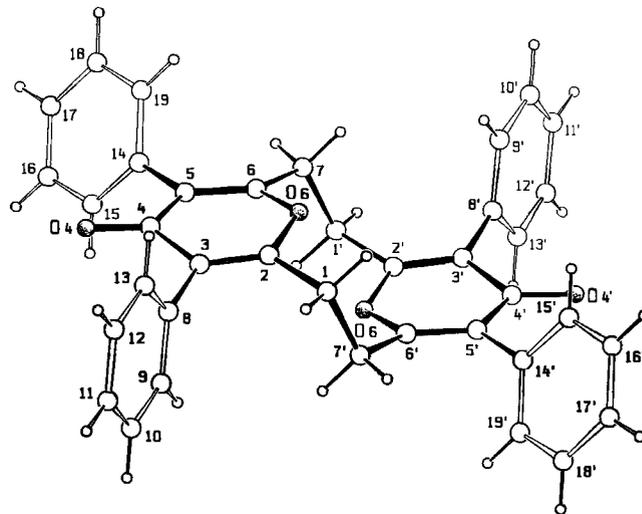


Abb. 9. SCHAKAL-Zeichnung¹⁷⁾ eines Moleküls von **5** im Kristall (willkürliche Radien)

Die 4-Pyranon-Ringe weisen, wie in [2.2]Cyclophanen allgemein beobachtet wird, Wannenkonformation mit Winkelung „nach außen“ auf: die Diederwinkel zwischen der zentralen Ebene $C2,C3,C5,C6$ und den Ebenen $C2,O6,C6$ bzw. $C3,C4,O4,C5$ betragen $13.1(3)$ bzw. $6.0(2)^\circ$. Sie liegen damit etwas höher als in [2.2]Metacyclophan^{13b)} (9.5 bzw. 4.1°) oder in [2.2]Pyridinophan¹⁸⁾ mit 9.1 bzw. 4.1° (Werte abgeschätzt nach Angaben in Lit.¹⁾, S. 167), wo dieselbe *anti*-Konformation gefunden wurde. Die Abwinkelung der Bin-

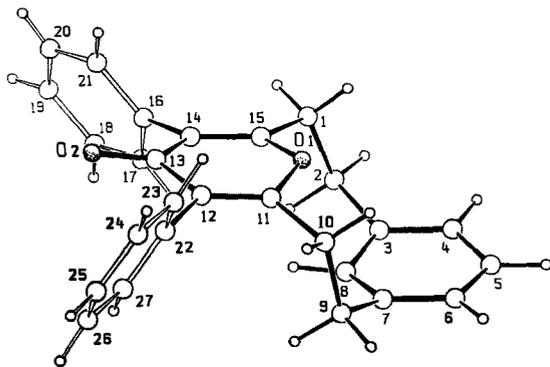
Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in 5 · Aceton

C1 - C2	151.0(5)	C1 - C7'	154.6(5)
C2 - C3	132.4(5)	O6 - C2	137.5(4)
C3 - C4	149.0(5)	C3 - C8	148.7(4)
O4 - C4	121.6(4)	C4 - C5	146.5(4)
C5 - C6	133.9(5)	O6 - C6	138.6(4)
C5 - C14	149.6(5)	C6 - C7	149.2(5)
C2 - C1 - C7'	112.7(3)	C3 - C2 - O6	122.7(3)
C3 - C2 - C1	127.5(3)	O6 - C2 - C1	109.8(3)
C4 - C3 - C2	120.0(3)	C4 - C3 - C8	118.0(3)
C2 - C3 - C8	122.0(3)	O4 - C4 - C3	122.0(3)
O4 - C4 - C5	123.7(3)	C3 - C4 - C5	114.2(3)
C4 - C5 - C6	120.6(3)	C4 - C5 - C14	117.9(3)
C6 - C5 - C14	121.5(3)	O6 - C6 - C5	121.5(3)
O6 - C6 - C7	108.7(3)	C5 - C6 - C7	129.6(3)
C6 - O6 - C2	118.6(2)	C1' - C7 - C6	113.2(3)

dungen zu den Brücken bezüglich der zentralen Ringebene, die z. T. auf der wannenartigen Deformation des Rings beruhen, sind mit 6.9(2) an C1 bzw. 12.1(2)° an C7 – wohl packungsbedingt – unterschiedlich und eher schwächer als in den beiden erwähnten Vergleichsverbindungen (15.8 und 13.0°).

Phanon 9

Der (formale) Ersatz einer der beiden 4-Pyranon-Einheiten in 5 durch einen Phenylen-Ring führt zur selben *anti*-Konformation des Phan-Gerüsts (Abb. 10) und hat nur geringen Einfluß auf die Geometrie der „4-Pyranon-Hälfte“ der Struktur (Tab. 2).

Abb. 10. SCHAKAL-Zeichnung¹⁷⁾ eines Moleküls von 9 im Kristall (willkürliche Radien)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] in 9

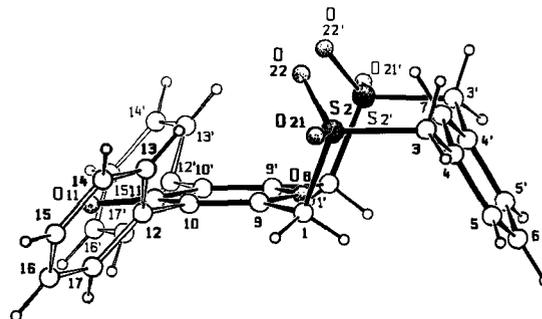
C1 - C2	155.2(5)	C1 - C15	151.5(4)
C2 - C3	150.5(5)	C3 - C4	139.2(5)
C3 - C8	140.5(4)	C4 - C5	137.0(5)
C5 - C6	139.7(5)	C6 - C7	136.9(4)
C7 - C9	152.2(4)	C7 - C8	138.8(4)
C9 - C10	155.4(5)	C10 - C11	150.0(4)
O1 - C11	138.8(3)	O1 - C15	137.2(3)
C11 - C12	133.3(4)	C12 - C13	145.7(4)
C12 - C22	151.0(3)	O2 - C13	122.3(3)
C13 - C14	147.9(3)	C14 - C15	133.7(4)
C14 - C16	148.0(4)		
C2 - C1 - C15	114.1(3)	C3 - C2 - C1	111.5(2)
C4 - C3 - C8	117.2(3)	C4 - C3 - C2	124.5(3)
C8 - C3 - C2	117.5(3)	C5 - C4 - C3	121.3(3)
C6 - C5 - C4	119.8(3)	C7 - C6 - C5	120.1(3)
C9 - C7 - C6	122.3(3)	C9 - C7 - C8	117.3(3)
C6 - C7 - C8	119.2(3)	C3 - C8 - C7	120.7(3)
C10 - C9 - C7	109.2(3)	C11 - C10 - C9	112.6(2)
O1 - C11 - C10	111.3(2)	O1 - C11 - C12	120.2(2)
C10 - C11 - C12	128.4(2)	C11 - O1 - C15	119.8(2)
C11 - C12 - C13	120.5(2)	C11 - C12 - C22	122.4(2)
C13 - C12 - C22	117.1(2)	C12 - C13 - O2	122.6(2)
C12 - C13 - C14	115.5(2)	O2 - C13 - C14	121.8(2)
C13 - C14 - C15	118.8(2)	C13 - C14 - C16	117.4(2)
C15 - C14 - C16	123.7(2)	O1 - C15 - C1	110.0(2)
O1 - C15 - C14	121.8(2)	C1 - C15 - C14	128.1(2)

Die Diederwinkel des wannenförmigen 4-Pyranon-Rings betragen an der C11 – C15-Verbindungsline 14.9(2), an der C12 – C14-Achse 7.3(2)°. Die Abwinkelung der Bindungen vom Ring an C1 und C10 sind mit 4.8(2) und 12.6(2)° ebenfalls unterschiedlich und ähnlich groß. Beim Phenylen-Ring ist die Abwinkelung an der C3 – C7-Achse sehr ausgeprägt [12.4(3)°], der intramolekulare Abstand zwischen O1 und C8 bzw. H8 beträgt 260.8(3) bzw. 238(2) pm, die Faltung an der äußeren C4 – C6-Verbindungsline ist mit 3.9(4)° jedoch nur noch gering (Tab. 2).

Die beiden verbrückten Ringe des – kristallographisch symmetriellosen – Moleküls sind leicht, um 7.5(2)°, gegeneinander gekippt, die Phenyl-Substituenten am 4-Pyranon-Ring gleichsinnig um 68.0(2) (an C12) bzw. 65.3(2)° (an C14) gegen dessen Zentralebene geneigt.

Dithiaphan-S,S,S',S'-tetroxid 8a · Aceton

Das Bis(sulfon) 8a kristallisiert wie 5 ebenfalls mit einem Äquivalent Aceton aus. Beide Moleküle besitzen die Punktsymmetrie *m* (C_s). Als [3.3]Phan nimmt 8a eine der beiden möglichen „*anti*“-Konformationen ein (Abb. 11).

Abb. 11. SCHAKAL-Zeichnung¹⁷⁾ eines Moleküls von 8a im Kristall; Blick auf die Spiegelebene (willkürliche Radien)

Die Torsionswinkel der Brücken sind an C1 – S2 – 113.8(3), an S2 – C3 41.4(3)° (und entsprechend mit vertauschtem Vorzeichen am Spiegelbild). Die zweite „*anti*“-Form würde durch Umklappen von der *gauche*- in die *anti*-Konformation an den S2 – C3-Bindungen erzeugt, die hypothetische „*syn*“-Form durch Einführung der völlig ekliptischen Konformation an der C1 – S2-Achse bezüglich C9 – C1 und S2 – C3. Natürlich sind bei Variation der Torsionswinkel noch weitere Konformationsvarianten denkbar. Daß zumindest im Kristall die vorliegende Geometrie ausschließlich auftritt, liegt mit Sicherheit an der in dieser Form minimalen sterischen Hinderung: In der zweiten „*anti*“-Form wäre erhebliche sterische Wechselwirkung der Sulfon-Gruppen mit dem Phenylen-Ring C3 – C7 zu erwarten, in der „*syn*“-Form Hinderung dieses Restes durch die C=O-Funktion des 4-Pyranons und den Phenyl-Ringen an C10 bzw. C10'. Der vorliegende Verbrückungstyp bewirkt eine starke Winkelung der verknüpften Ringsysteme von 60.6(2)° zueinander. Die Verbrückung läßt sich durch die Faltungswinkel an den Verbindungslinien C1...C1' (Winkel zwischen Ebene des Pyranonrings und Ebene C1,C1',S2,S2') von 68.1(1), S2...S2' (Winkel zwischen Ebene C1,C1',S2,S2' und Ebene S2,S2',C3,C3') von 68.5(2)° und an der Achse C3...C3' (Winkel zwischen Ebene S2,S2',C3,C3' und Phe-

nylen-Ringebene C3–C6) von $59.0(2)^\circ$ charakterisieren. Diese Geometrie unterscheidet sich von der der verwandten schon länger bekannten 2,11-Dithia[3.3]metacyclophan¹⁹⁾ deutlich: dort wird entweder *syn*-Konformation angetroffen (2,11-Dithia[3.3]metacyclophan^{19a)} und 9,18-Dimethyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan^{19b)} oder, in 6,15-Dimethyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophan^{19c)}, *anti*-Form mit annähernder Parallelstellung der Ringe (6.6° Neigung) (Tab. 3).

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$ in **8a** · Aceton

S2 - O21	144.6(3)	S2 - O22	143.9(3)
S2 - C1	180.9(4)	S2 - C3	178.1(4)
C1 - C9	149.7(5)	C3 - C4	150.4(5)
C4 - C7	138.5(5)	C4 - C5	137.9(5)
C5 - C6	136.6(5)	O8 - C9	136.3(4)
C9 - C10	133.9(5)	C10 - C11	147.2(5)
O11 - C11	123.4(7)	C10 - C12	149.5(5)
O21 - S2 - O22	117.8(2)	O21 - S2 - C1	107.7(2)
O21 - S2 - C3	107.3(2)	O22 - S2 - C1	107.4(2)
O22 - S2 - C3	109.3(2)	C1 - S2 - C3	106.8(2)
S2 - C1 - C9	114.2(3)	S2 - C3 - C4	114.6(3)
C3 - C4 - C7	120.6(4)	C3 - C4 - C5	119.6(4)
C7 - C4 - C5	119.9(4)	C4 - C5 - C6	120.2(4)
C5 - C6 - C5'	120.4(5)	C4 - C7 - C4'	119.4(5)
C9 - O8 - C9'	119.5(3)	C1 - C9 - O8	110.5(3)
C1 - C9 - C10	126.1(4)	O8 - C9 - C10	123.3(4)
C9 - C10 - C11	118.7(4)	C9 - C10 - C12	123.1(3)
C11 - C10 - C12	118.1(3)	C10 - C11 - O11	121.9(2)
C10 - C11 - C10'	116.3(3)		

Im Gegensatz zu den [2.2]Metacyclophanen sind die verbückten Ringsysteme praktisch ungestört: der Phenylen-Ring weicht innerhalb der Fehlergrenze nicht von der Planarität ab [max. Abweichung von der „besten“ Ebene 1(3) pm], der 4-Pyranon-Ring zeigt geringe sesselförmige Deformation, wobei an der C10–C10'-Verbindungsline eine Faltung nach „unten“ um $3.9(2)^\circ$, an der Achse C9–C9' nach „oben“ um $1.2(4)^\circ$ beobachtet wird (Abb. 11). Die fehlende gegenseitige Beeinflussung wird auch am intramolekularen Abstand O8...C7 von 307 pm deutlich. Auch die Neigung der Bindungen zu den Brücken C9–C1 bzw. C4–C3 gegen die Ringebenen sind mit $2.5(3)$ bzw. $0.1(3)^\circ$ hier praktisch verschwunden. Die Phenyl-Substituenten am 4-Pyranon-Ring sind gegen dessen Ebene um $55.2(2)^\circ$ geneigt, im Gegensatz zu **5** und **9** ist die resultierende Verdrillung um die C10–C11- bzw. C10'–C11'-Bindung jedoch, bedingt durch die Spiegelebene, gegensinnig.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR (TMS als interner Standard bei Verwendung von CDCl_3 als Solvens): Bruker AM-400, Bruker AC-300. – MS: Varian MAT CH 7A, Varian MAT 711. – IR (KBr-Preßlinge): Bruker IFS 88. – Schmelzpunkte: Kofler-Heiztischmikroskop.

2,6-Bis(brommethyl)-3,5-diphenyl-4-pyranon (**2**): 22.08 g (80 mmol) gründlich getrocknetes 2,6-Dimethyl-3,5-diphenyl-4-pyranon³⁾ (**1**), 29.05 g (163 mmol) über P_2O_5 getrocknetes *N*-Bromsuccinimid und 200 mg Dibenzoylperoxid (mit einem Wassergehalt von 20%) werden in 125 ml absolutem CCl_4 48 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen saugt man den ausgefallenen Feststoff ab und verwirft das Filtrat. Der Feststoff wird 30 min in 1 l Wasser, das 5% Ethanol enthält, bei $50\text{--}60^\circ\text{C}$ gerührt. Den verbliebenen Feststoff saugt man ab und wäscht ihn mehrmals mit kleinen Por-

tionen kalten Ethanol. Umkristallisation aus Ethanol liefert 19.80 g (57%) blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 216 bis 217°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3074\text{ cm}^{-1}$, 3036, 3001, 2966, 1647, 1626, 1423, 1246, 1223, 976. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 4.23$ (s, 4H, CH_2Br), 7.39–7.46 (m, 10H, arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 26.2$ (CH_2Br), 127.9, 128.5, 128.7, 129.8, 130.7, 158.9 (C-2, -6), 176.7 (C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 434 (45) [M^+], 274 (100), 246 (22).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ (434.13) Ber. C 52.57 H 3.25 Gef. C 52.51 H 3.35 Molmasse 434 (MS)

7,9,16,18-Tetraphenyl-2,11-dithia[3.3](2,6)pyranophan-8,17-dion (**3**): 4.34 g (10 mmol) **2**, gelöst in Chloroform (Gesamtvolumen 150 ml) und 2.22 g (10 mmol) Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{--}9\text{ H}_2\text{O}$, p.a.) in 90proz. Ethanol (Gesamtvolumen 150 ml) werden unter N_2 synchron aus zwei Feindosiertrichtern innerhalb von 5 h in 400 ml siedendes Ethanol getropft. Anschließend erhitzt man noch 3 d zum Rückfluß und destilliert das Lösemittel i. Vak. vollständig ab. Den entstehenden festen, dunkelgelben Rückstand rührt man kurz mit 100 ml Chloroform und filtriert von nicht löslichen Bestandteilen ab. Diese behandelt man in derselben Weise noch zweimal mit 50-ml-Portionen. Die gesammelten Lösungen trocknet man mit wasserfreiem Magnesiumsulfat und engt sie i. Vak. bis auf ein kleines Volumen ein. Die so erhaltene konzentrierte Lösung trägt man auf eine Aluminiumoxid-Säule (40×3 cm) auf und eluiert erschöpfend mit einem Chloroform/Essigester-Gemisch [9:1 (v/v)]. Die eluierte Lösung wird i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Den Rückstand versetzt man bis zur vollständigen Lösung mit heißem Chloroform und anschließend unter Rühren tropfenweise mit etwa dem doppelten Volumen Aceton, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und über P_2O_5 i. Vak. getrocknet wird; 1.30 g (42%), Schmelzbereich $297\text{--}299^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3055\text{ cm}^{-1}$, 2924, 2854, 1635, 1414, 1398, 976. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.69$ (s, 8H, CH_2S), 7.24–7.43 (m, 20H, arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 32.7$ (CH_2S), 127.8, 128.4, 128.5, 130.3, 131.3, 160.5 (Pyran-C-2, -6), 176.5 (Pyran-C-4). – FD-MS: m/z (%) = 612 (100).

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ (612.76) Ber. C 74.48 H 4.61 Gef. C 74.06 H 4.81 Molmasse 612 (MS)

7,9,16,18-Tetraphenyl-2,11-dithia[3.3](2,6)pyranophan-8,17-dion-2,2,11,11-tetroxid (**4**): In eine etwa 100°C heiße, gerührte Lösung von 612 mg (1 mmol) **3** in 15–20 ml Eisessig tropft man innerhalb kurzer Zeit 2.7 ml 30proz. wäßrige H_2O_2 -Lösung und erhitzt die sich bereits nach kurzer Zeit trübende Reaktionslösung 3 h zum Rückfluß. Nach 12stdg. Stehen saugt man den weißen, feinkristallinen Niederschlag ab, wäscht mehrfach mit Diethylether und trocknet im Ölpumpenvakuum bei 100°C über festem Kaliumhydroxid. Die Verbindung enthält dann, wie IR- und NMR-Spektren sowie Elementaranalyse zeigen, noch 1 Äquivalent Essigsäure; 0.55 g (81%), Schmp. $320\text{--}321^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3071\text{ cm}^{-1}$, 3039, 2989, 2931, 1639, 1616, 1409, 1340, 1247, 1125, 973. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 MHz): $\delta = 4.79$ (s, 8H, CH_2), 7.37–7.50 (m, 20H, arom. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 300 MHz): $\delta = 58.2$ (CH_2), 128.3, 128.5, 130.2, 130.3, 130.4, 152.8 (Pyran-C-2, -6), 176.9 (Pyran-C-4). – FD-MS: m/z (%) = 676 (100).

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (676.77) Ber. C 65.20 H 4.37 S 8.70 Gef. C 65.27 H 4.46 S 8.98 Molmasse 676 (MS)

16,18-Diphenyl-2,11-dithia[3]metacyclo[3](2,6)pyranophan-17-on (**7a**), 16,18-Diphenyl-2,11-dithia[3]paracyclo[3](2,6)pyranophan-17-on (**7b**), 9-Methoxy-16,18-diphenyl-2,11-dithia[3]metacyclo[3](2,6)pyranophan-17-on (**7c**): 4.34 g (10 mmol) **2**, gelöst in Chloroform (Gesamtvolumen 150 ml) und ein Gemisch aus 10

mmol der Dithiol-Komponenten **6a–c** und 1.12 g (20 mmol) Kaliumhydroxid in Ethanol (Gesamtvolumen 150 ml) werden synchron während 5 h aus zwei unter N₂-Druck stehenden Feindosiertrichtern in 400 ml siedendes, gerührtes Ethanol getropft. Danach erhitzt man noch 3 d zum Rückfluß und läßt abkühlen. Das Lösemittel wird vollständig i. Vak. abdestilliert, der verbleibende hellgelbe Feststoff unter leichtem Erwärmen (etwa 40°C) in 200 ml Chloroform gerührt. Die nicht gelösten Bestandteile filtriert man ab, rührt sie wie oben in 100 ml Chloroform, filtriert nochmals und trocknet die vereinigten Filtrate mit wasserfreiem Magnesiumsulfat. Nach Filtration destilliert man das Lösemittel i. Vak. bis auf ein geringes Volumen ab, trägt die konzentrierte Lösung auf eine Säule (40 × 4 cm) auf, die mit basischem Aluminiumoxid gefüllt ist, und eluiert erschöpfend mit Chloroform/Essigester [9:1 (v/v)] als Fließmittel. Nach Einengen des Eluats und Versetzen der noch heißen Lösung mit Aceton erhält man weiße, feinkristalline Feststoffe.

7a: 1.5 g (34%), Schmp. 276–278°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹, 3029, 1649, 1622, 1595, 1416, 1398, 1338, 1003. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.47 (s, 4H, CH₂), 3.82 (s, 4H, CH₂), 7.07–7.41 (m, 13H, arom. H), 8.21 (s, 1H, H_i). – ¹³C-NMR: δ = 31.4 (CH₂), 38.0 (CH₂), 127.2, 127.9, 128.0, 128.2, 128.4, 130.2, 130.4, 131.8, 138.9, 160.8, (Pyran-C-2, -6), 176.1 (Pyran-C-4).

C₂₇H₂₂O₂S₂ (442.60) Ber. C 73.27 H 5.01 Gef. C 72.35 H 5.03
Ber. 442.1061 Gef. 442.1086 (MS)

7b: 0.6 g (14%), Schmp. 260–263°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹, 3030, 2914, 1641, 1622, 1610, 1412, 978. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.26 (s, 4H, CH₂), 3.75 (s, 4H, CH₂), 7.15–7.40 (m, 14H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 29.6 (CH₂), 38.2 (CH₂), 127.7, 128.0, 128.2, 129.8, 130.3, 131.8, 138.2, 162.7 (Pyran-C-2, -6), 176.6 (Pyran-C-4).

C₂₇H₂₂O₂S₂ (442.60) Ber. C 73.27 H 5.01 Gef. C 72.18 H 5.12
Ber. 442.1061 Gef. 442.1055 (MS)

7c: 1.0 g (21%), Schmp. 267–270°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹, 3018, 2924, 2816, 1633, 1624, 1612, 1408, 1400, 1003, 976. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.29 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H, CH₂), 3.64 (d, *J* = 13.3 Hz, 2H, CH₂), 3.73 (d, *J* = 14.9 Hz, 2H, CH₂), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 4.20 (d, *J* = 13.3 Hz, 2H, CH₂), 7.10–7.39 (m, 13H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 31.0 (CH₂), 33.2 (CH₂), 66.1 (OCH₃), 124.5, 126.7, 127.8, 128.2, 130.3, 131.3, 132.0, 132.2, 157.4, 162.0 (Pyran-C-2, -6), 176.6 (Pyran-C-4).

C₂₈H₂₄O₃S₂ (472.62) Ber. C 71.16 H 5.12 Gef. C 70.16 H 5.48
Ber. 472.1167 Gef. 472.1132 (MS)

16,18-Diphenyl-2,11-dithia[3]metacyclo[3](2,6)pyranophan-17-on-2,2,11,11-tetroxid (**8a**), 16,18-Diphenyl-2,11-dithia[3]paracyclo[3](2,6)pyranophan-17-on-2,2,11,11-tetroxid (**8b**), 9-Methoxy-16,18-diphenyl-2,11-dithia[3]metacyclo[3](2,6)pyranophan-17-on-2,2,11,11-tetroxid (**8c**): In eine etwa 100°C heiße, gerührte Lösung von 1 mmol **7a–c** in 10.0–20.0 ml absoluten Eisessigs tropft man innerhalb kurzer Zeit 1.35 ml (dreifacher Überschuß) 30proz. wäßrige H₂O₂-Lösung und erhitzt anschließend noch 3 h zum Rückfluß. Nach Abkühlen saugt man den weißen, feinkristallinen Niederschlag des Bis(sulfons) ab, wäscht mehrfach mit Diethylether und trocknet im Ölpumpenvakuum bei 100°C über festem Kaliumhydroxid.

8a: 0.42 g (83%), Schmp. 352°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3051 cm⁻¹, 2985, 2924, 1655, 1637, 1402, 1252, 1117. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): δ = 4.34 (s, 4H, CH₂), 4.90 (s, 4H, CH₂), 7.25–7.28 (m, 4H, Ph), 7.44–7.51 (m, 6H, arom. H), 7.57 (br. s, 3H, arom. H), 7.97 (s, 1H, H_i). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): δ = 56.4 (CH₂), 61.8 (CH₂), 128.1, 128.3, 129.0, 129.6, 130.1, 130.5, 130.9,

131.8, 132.1, 153.2 (Pyran-C-2, -6), 175.5 (Pyran-C-4). – FD-MS: *m/z* (%) = 506 (100).

C₂₇H₂₂O₆S₂ (506.60) Ber. C 64.01 H 4.38 Gef. C 63.37 H 4.15
Molmasse 506 (MS)

8b: 0.41 g (81%), Schmp. 349–350°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3064 cm⁻¹, 3005, 2951, 1641, 1630, 1404, 1325, 1313, 1255, 1120. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): δ = 4.19 (s, 4H, CH₂), 4.75 (s, 4H, CH₂), 7.16–7.19 (m, 4H, arom. H), 7.35–7.44 (m, 6H, arom. H), 7.67 (s, 4H, arom. H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): δ = 55.5 (CH₂), 61.8 (CH₂), 128.1, 128.2, 129.5, 130.0, 131.1, 131.2, 131.8, 154.0 (Pyran-C-2, -6), 175.4 (Pyran-C-4). – FD-MS: *m/z* (%) = 506 (100).

C₂₇H₂₂O₆S₂ (506.60) Ber. C 64.01 H 4.38 Gef. C 63.93 H 4.35
Molmasse 506 (MS)

8c: 0.43 g (80%), Schmp. >350°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹, 2993, 2948, 1645, 1630, 1406, 1325, 1317, 1248, 1115. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): δ = 3.70 (s, 3H, OCH₃), 4.00 (d, *J* = 15.4 Hz, 2H, CH₂), 4.47 (d, *J* = 14.0 Hz, 2H, CH₂), 4.73 (d, *J* = 15.4 Hz, 2H, CH₂), 5.06 (d, *J* = 14.2 Hz, 2H, CH₂), 7.13–7.16 (m, 4H, Ph), 7.21 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, an Phenylen-C-5), 7.33–7.35 (m, 6H, arom. H), 7.43 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, an Phenylen-C-4, -6). – ¹³C-NMR ([D]TFA, 300 MHz): δ = 59.1, 62.1, 126.6, 127.0, 127.8, 129.3, 130.3, 132.4, 135.2, 156.7, 158.2, 181.2 (Pyran-C-4). – FD-MS: *m/z* (%) = 536 (100).

C₂₈H₂₄O₇S₂ (536.62) Ber. C 62.67 H 4.51
Gef. C 62.69 H 4.56
Molmasse 536 (MS)

6,8,14,16-Tetraphenyl[2.2](2,6)pyranophan-7,15-dion (**5**), 14,16-Diphenyl[2]metacyclo[2](2,6)pyranophan-15-on (**9**), 14,16-Diphenyl[2]paracyclo[2](2,6)pyranophan-15-on (**10**), 8-Methoxy-14,16-diphenyl[2]metacyclo[2](2,6)pyranophan-15-on (**11**): Unter Berücksichtigung der Beobachtung, daß die Bis(sulfone) **4**, **8a**, **8b** und **8c** z. T. schon 10–20 K über ihren Schmelzpunkten deutliche Zersetterscheinungen zeigen, wurden beim Bau der Pyrolyseapparat²⁰ zwei wichtige Konstruktionsdetails realisiert: Erstens ist die Apparatur mit zwei voneinander getrennt regelbaren Heizzonen versehen²¹), zweitens werden die tatsächlichen Temperaturen „vor Ort“ innerhalb der Heizzonen mit empfindlichen Thermoelementen gemessen, so daß bei Verwendung einer empfindlichen Regelung²²) exakte Temperatureinstellungen innerhalb geringer Schwankungen (± 3 K) möglich sind.

Ein mit Bis(sulfon) (200 mg) gefülltes Platin-Schiffchen wird mit einem speziellen Löffel²⁰) von der Seite des Kühlfingers her in das Pyrolyserohr eingeführt und mit einem im Löffelgriff befindlichen Stempel aus seiner Führung in das Quarzrohr geschoben. Es befindet sich nun, wie auch die Spitze des kürzeren Thermoelements, genau in der Mitte der Verdampfungszone. Nun wird die Auffangkammer O-Ring-abgedichtet angesetzt, der abgeplattete Kühlfinger positioniert und mittels Quetschverschraubung abgedichtet sowie der Druckmeßkopf mit Pirani- und Penning-Meßröhre angeschlossen. Nach Hochvakuum-Anschluß und Inbetriebnahme der Kühlung von Kühlfinger und Edelstahlmantel wird die Apparatur auf etwa 5 · 10⁻⁴ Torr evakuiert und anschließend die Pyrolysezone auf die gewünschte Pyrolysetemperatur eingestellt. Nach Wiedererreichung des kurzzeitig verschlechterten Vakuums heizt man die Verdampfungszone relativ langsam bis zum Schmelzpunkt des Eduktes auf, anschließend nur sehr langsam höher bis zu einer Temperatur, bei der das Vakuum deutlich schlechter wird (ca. 5 · 10⁻² Torr) aber relativ konstant bleibt. Nach etwa 10 min erhöht man die Temperatur der Verdampfungszone zur Sicherheit nochmals langsam um etwa 40 K. Nach Abkühlen und Belüften der Apparatur wird

Tab. 4. Kristalldaten und Meßparameter zu den Strukturbestimmungen

	5 · Aceton	8a · Aceton	9
<i>Kristalldaten</i>			
Formel	C ₄₁ H ₃₄ O ₅	C ₃₀ H ₂₈ O ₇ S ₂	C ₂₇ H ₂₂ O ₂
Kristallformat [mm]	0.5 × 0.3 × 0.1	0.3 × 0.2 × 0.2	0.35 × 0.30 × 0.12
Absorption μ [cm ⁻¹]	5.8	21.9	5.9
Raumgruppe	P $\bar{1}$, Z = 1	nicht korrigiert	P2 ₁ /c, Z = 4
Gitterkonstanten			
a [pm]	650.0(3)	922.2(2)	1074.0(3)
b [pm]	1057.9(2)	1634.6(3)	1748.4(2)
c [pm]	1182.6(5)	1751.5(2)	1089.2(3)
α [°]	81.98(2)		
β [°]	81.42(2)		94.39(2)
γ [°]	81.22(2)		
Temperatur [K]	293	228	293
Dichte d_{ber} [gcm ⁻³]	1.277	1.420	1.233
<i>Datensammlung</i>			
Gerät	4-Kreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius)		
Strahlung	Cu-K α , Graphit-Monochromator		
Scan-Breite (ω -Modus) [°]	0.8	0.9	0.8
	+ (0.14tg θ) und 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundmessung		
Messbereich θ [°]	2–55	2–55	2–65
Reflexzahl, gesamt	2493	1992	5968
davon unabhängige	1442	1411	2810
[$F_o > 3\sigma(F_o)$]			
Parameteranzahl	246	194	351
Extinktionskoeff. ϵ	$2.9 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$5.9 \cdot 10^{-7}$
Zuverlässigkeitsfaktoren R	0.0450	0.0497	0.0591
R _w	0.0299	0.0421	0.0465

Tab. 5. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [Å²] in 5 · Aceton (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	U _{äq}
C1	-0.1421(5)	0.2182(3)	-0.0617(3)	0.043(1)
C2	-0.0116(4)	0.1752(3)	0.0357(3)	0.040(1)
C3	-0.0327(4)	0.2228(3)	0.1352(3)	0.038(1)
C4	0.1032(5)	0.1626(3)	0.2245(3)	0.043(1)
C5	0.1025(3)	0.2101(2)	0.3125(2)	0.058(1)
O4	0.2269(4)	0.0395(3)	0.1993(3)	0.037(1)
C6	0.2313(4)	-0.0032(3)	0.0975(3)	0.040(1)
O6	0.1343(3)	0.0715(2)	0.0094(2)	0.0415(8)
C7	-0.3151(5)	0.1324(3)	-0.0605(3)	0.043(1)
C8	-0.1920(5)	0.3347(3)	0.1626(3)	0.040(1)
C9	-0.3952(5)	0.3158(3)	0.2080(3)	0.054(1)
C10	-0.5433(5)	0.4196(3)	0.2359(3)	0.062(2)
C11	-0.4876(6)	0.5414(3)	0.2197(3)	0.064(2)
C12	-0.2870(5)	0.5603(3)	0.1752(3)	0.075(2)
C13	-0.1401(5)	0.4567(3)	0.1473(3)	0.059(2)
C14	0.3440(5)	-0.0371(3)	0.2916(3)	0.038(1)
C15	0.2401(5)	-0.0746(3)	0.3978(3)	0.052(1)
C16	0.3490(6)	-0.1435(3)	0.4847(3)	0.065(2)
C17	0.5626(6)	-0.1733(3)	0.4649(3)	0.067(2)
C18	0.6688(5)	-0.1374(3)	0.3603(3)	0.060(2)
C19	0.5612(5)	-0.0684(3)	0.2723(3)	0.049(1)
O32*)	0.0465(9)	0.6253(5)	0.3494(5)	0.093(3)
C33	0.160(1)	0.5355(6)	0.5278(6)	0.127(3)
C34*)	0.033(1)	0.5561(8)	0.4371(9)	0.069(4)

*) Halbesetzt durch Lagefehlordnung des Acetons.

das Rohprodukt mit Chloroform vom Kühlfinger (und ggf. aus der Auffangkammer) gespült, die Lösung i. Vak. bis auf ein Minimum eingeengt und mit Chloroform als Fließmittel an Kieselgel (Säule 3 × 30 cm) chromatographiert. Man fängt 60 Fraktionen zu je 15–20 ml auf, kontrolliert mittels Mikro-DC (Aceton) und vereinigt alle Lösungen, die ausschließlich Produkt enthalten. Nach Abdampfen des Lösemittels kristallisiert man noch um. Um Kristalle für Röntgenstrukturanalysen zu erhalten, erwies es sich als günstig, trotz Verlusten die Pyranophanone sehr langsam aus größeren

Tab. 6. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [Å²] in 9 (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	U _{äq}
O1	0.3974(1)	0.1429(1)	0.4404(2)	0.0669(6)
O2	0.4933(2)	-0.0392(1)	0.2475(2)	0.0930(8)
C1	0.2103(3)	0.0936(2)	0.5105(3)	0.074(1)
C2	0.1042(3)	0.1420(2)	0.4447(3)	0.083(1)
C3	0.1484(2)	0.2213(2)	0.4159(3)	0.076(1)
C4	0.1304(3)	0.2855(2)	0.4878(3)	0.086(1)
C5	0.1949(3)	0.3520(2)	0.4718(3)	0.089(1)
C6	0.2876(3)	0.3541(2)	0.3886(3)	0.081(1)
C7	0.3088(2)	0.2914(2)	0.3179(2)	0.072(1)
C8	0.2300(2)	0.2287(2)	0.3217(3)	0.075(1)
C9	0.4301(3)	0.2804(2)	0.2564(3)	0.080(1)
C10	0.5232(3)	0.2340(2)	0.3437(3)	0.076(1)
C11	0.4856(2)	0.1519(2)	0.3547(2)	0.064(1)
C12	0.5219(2)	0.0918(1)	0.2910(2)	0.061(1)
C13	0.4586(2)	0.0184(2)	0.2986(2)	0.066(1)
C14	0.3442(2)	0.0190(1)	0.3662(2)	0.060(1)
C15	0.3205(2)	0.0802(2)	0.4342(2)	0.063(1)
C16	0.2595(2)	-0.0476(2)	0.3497(2)	0.064(1)
C17	0.1423(3)	-0.0410(2)	0.2882(3)	0.081(1)
C18	0.0671(3)	-0.1045(3)	0.2654(3)	0.099(2)
C19	0.1088(4)	-0.1752(3)	0.3011(4)	0.103(2)
C20	0.2227(4)	-0.1825(2)	0.3614(3)	0.096(2)
C21	0.2984(3)	-0.1202(2)	0.3854(3)	0.077(1)
C22	0.6253(2)	0.0968(1)	0.2049(3)	0.062(1)
C23	0.7477(2)	0.1045(2)	0.2528(3)	0.082(1)
C24	0.8432(3)	0.1060(2)	0.1723(4)	0.096(2)
C25	0.8178(3)	0.0997(2)	0.0501(4)	0.090(1)
C26	0.6975(3)	0.0922(2)	0.0017(3)	0.090(1)
C27	0.6008(3)	0.0906(2)	0.0812(3)	0.076(1)

Mengen eines Lösemittels auskristallisieren zu lassen, in dem auch noch in der Kälte eine gewisse Löslichkeit vorhanden ist (Aceton). Die Angabe der Ausbeuten im folgenden bezieht sich auf die von Kühlfinger und Metallgehäuse entfernten Rohprodukte, die aber, nach Mikro-DC, NMR-Spektren und Elementaranalysen, beinahe ausschließlich die gewünschten Pyranophanone enthalten.

5: 41 mg (25%), Schmp. > 350°C. — IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3054 cm⁻¹, 3028, 2923, 1650, 1636, 1598, 1435, 1395, 1300, 1201, 980. — ¹H-

NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.77 (s, 8H, CH₂), 7.21–7.40 (m, 20H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 31.7 (CH₂), 127.4, 128.1, 128.4, 130.1, 132.2, 164.7, (Pyran-C-2, -6), 177.7 (Pyran-C-4).

C₃₈H₂₈O₄ (548.64) Ber. C 83.19 H 5.14 Gef. C 83.35 H 5.31
Molmasse 548 (MS)

9: 67 mg (45%), Schmp. 243–245 °C (Aceton). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054 cm⁻¹, 3024, 2996, 2930, 1645, 1627, 1598, 1431, 1393, 1306, 1192, 958. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.83–1.95 (m, 2H, CH₂), 2.78–2.87 (m, 4H, CH₂), 2.90–2.97 (m, 2H, CH₂), 6.62 (s,

Tab. 7. Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [A²] in **8a** · Aceton (ohne H-Atome)

Atom	x	y	z	U _{äq}
C1	0.0861(2)	0.1166(2)	1.0007(4)	0.023(1)
S2	0.02551(6)	0.08710(6)	0.8465(1)	0.0275(3)
O21	0.0335(2)	0.0052(1)	0.8325(3)	0.035(1)
O22	0.0498(2)	0.1335(2)	0.7251(3)	0.033(1)
C3	-0.0785(2)	0.1067(2)	0.8903(5)	0.032(2)
C4	-0.0922(2)	0.1817(2)	0.9660(4)	0.025(1)
C5	-0.1178(2)	0.1823(2)	1.1084(4)	0.029(2)
C6	-0.1309(3)	0.25	1.1782(7)	0.035(2)
C7	-0.0800(3)	0.25	0.8933(6)	0.025(2)
O8	0.1006(2)	0.25	0.9860(4)	0.020(1)
C9	0.1417(2)	0.1828(2)	0.9709(4)	0.022(1)
C10	0.2215(2)	0.1786(2)	0.9388(4)	0.019(1)
C11	0.2684(3)	0.25	0.9255(6)	0.024(2)
O11	0.3430(2)	0.25	0.9049(5)	0.034(2)
C12	0.2664(2)	0.1047(2)	0.9231(4)	0.023(1)
C13	0.2412(2)	0.0492(2)	0.8268(4)	0.030(2)
C14	0.2834(3)	-0.0190(2)	0.8156(5)	0.040(2)
C15	0.3515(3)	-0.0318(3)	0.8998(5)	0.042(2)
C16	0.3785(3)	0.0232(2)	0.9943(5)	0.037(2)
C17	0.3365(2)	0.0913(2)	1.0051(4)	0.031(2)
O19*)	0.3401(4)	0.75	0.7969(6)	0.128(4)
C18*)	0.3203(4)	0.75	1.0460(7)	0.047(3)
C19*)	0.3710(5)	0.75	0.9136(8)	0.045(3)
C20*)	0.4601(4)	0.75	0.9296(8)	0.062(3)

*) Aceton.

1H, H_i), 7.07 (dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2H, an Phenylen-C-4, -6), 7.30 (t, J = 7.5 Hz, 1H, an Phenylen-C-5), 7.32–7.43 (m, 10H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 35.0 (CH₂), 37.4 (CH₂), 125.1, 127.8, 128.4, 128.5, 129.3, 130.2, 132.7, 134.6, 139.8, 166.5 (Pyran-C-2, -6), 177.9 (Pyran-C-4).

C₂₇H₂₂O₂ (378.47) Ber. C 85.69 H 5.86 Gef. C 85.70 H 6.33
Molmasse 378 (MS)

10: 37 mg (25%), Schmp. 258–260 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3020, 2955, 2938, 1639, 1623, 1612, 1596, 1490, 1427, 1396, 1303, 1183, 950. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 218 K): δ = 1.90–1.93 (m, 2H, CH₂), 2.53–2.59 (m, 4H, CH₂), 3.02–3.06 (m, 2H, CH₂), 6.94 (s, 2H, H_i), 7.38 (s, 2H, H_a); (298 K): δ = ca. 1.8–3.1 (br., 8H, CH₂), ca. 7.0–7.2 (br., 4H, an Phenylen-C-2, -3, -5, -6), 7.25–7.51 (m, 10H, arom. H); (333 K): δ = 2.26 (br. s, 4H, CH₂), 2.80 (br. s, 4H, CH₂), 7.17 (br. s, 4H, an Phenylen-C-2, -3, -5, -6), 7.24–7.41 (m, 10H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ = 35.4 (CH₂), 36.2 (CH₂), 127.8, 128.1, 128.2, 128.3, 129.0, 130.0, 130.4, 132.7, 139.8, 164.8 (Pyran-C-2, -6), 177.5 (Pyran-C-4).

C₂₇H₂₂O₂ (378.47) Ber. C 85.69 H 5.86 Gef. C 84.92 H 5.77
Molmasse 378 (MS)

11: 53 mg (35%), Schmp. 234–236 °C (Methanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹, 3026, 2996, 2929, 2856, 1645, 1628, 1598, 1492, 1443, 1431, 1393, 1308, 1192, 959. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.86 (dt, ³J = 3.7 Hz, ²J = -12.5 Hz, 2H, CH₂), 2.60 (td, ³J = 3.9 Hz, ²J = -12.7 Hz, 2H, CH₂), 2.86 (td, ³J = 3.5 Hz, ²J = -13.5 Hz, 2H, CH₂), 3.26 (dt, ³J = 2.9 Hz, ²J = -12.5 Hz, 2H,

CH₂), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 7.06 (s, 3H, an Phenylen-C-4, -5, -6), 7.31–7.44 (m, 10H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 31.4 (CH₂), 34.4 (CH₂), 61.0 (OCH₃), 125.4, 126.5, 127.3, 127.5, 128.1, 130.3, 133.5, 133.9, 162.2, 165.6, 177.9 (Pyran-C-4).

C₂₈H₂₄O₃ Ber. 408.1725 Gef. 408.1697 (MS)

Röntgenstrukturanalysen²³⁾: Die Kristallstrukturen von **5**, **9** und **8a** wurden mit Hilfe eines Vierkreis-Diffraktometers ermittelt. Die Meßbedingungen und Kristalldaten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-86²⁴⁾ gelöst und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle schweren Atome mit voller Matrix verfeinert (SHELX-76²⁵⁾). Bei **5** wurden die H-Atome der Brücken frei mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, die der Phenyl-Substituenten auf berechneten Lagen [$d(C-H) = 96$ pm] „reitend“ mit gemeinsamem Temperaturfaktor miteinbezogen. Die H-Atome des fehlgeordneten Acetons wurden nicht lokalisiert. Bei **9** konnten alle H-Atome gefunden und frei mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden, bei **8a** wurden sie alle auf den C-Atomen „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamem Temperaturfaktor einberechnet. In allen Fällen wurde die Sekundärestinktion durch Verfeinerung eines empirischen Faktors ϵ in $F_c(\text{korr.}) = F_c(1 - \epsilon \cdot F_o^2/\sin \Theta)$ korrigiert, sowie eine Gewichtung der F_o -Werte nach $w = 1/\sigma^2(F_o)$ vorgenommen. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 5–7 zusammengestellt.

CAS-Registry-Nummern

1: 33731-54-3 / 2: 124945-37-5 / 3: 124945-38-6 / 4: 124945-39-7 / 5: 124945-40-0 / 5 · Aceton: 125073-34-9 / 6a: 41563-69-3 / 6b: 105-09-9 / 6c: 78007-12-2 / 7a: 124945-41-1 / 7b: 124945-42-2 / 7c: 124945-43-3 / 8a: 124945-44-4 / 8a · Aceton: 125073-33-8 / 8b: 124945-45-5 / 8c: 124991-99-7 / 9: 124945-48-8 / 10: 124945-46-6 / 11: 124945-47-7

- Umfassender Überblick zur Stereochemie und zur konformativen Beweglichkeit von Cyclophanen: R. H. Mitchell, „Nuclear Magnetic Resonance Properties and Conformational Behavior of Cyclophanes“, in *Cyclophanes* (Organic Chemistry, Bd. 45, P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, Hrsg.), S. 240ff., Academic Press, New York 1983.
- Zur Reaktivität von 4-Pyranon vgl.: G. P. Ellis, „Pyrans and Fused Pyrans: (ii) Reactivity“, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Bd. 3, Teil 2B (A. R. Katritzky, Hrsg.), S. 692ff., Pergamon Press, Oxford–New York 1984, und dort zitierte Stellen.
- ^{3a)} T. L. Emmick, R. L. Letsinger, *Org. Synth.* **47** (1967) 54. – ^{3b)} R. L. Letsinger, J. D. Jamison, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 193.
- Vgl.: L. Rossa, F. Vögtle, „Synthesis of Medio- and Macrocyclic Compounds by High Dilution Principle Techniques“ in *Topics in Current Chemistry*, Bd. 113, (F. Vögtle, Hrsg.) S. 1ff., Springer, Berlin 1983, und dort zitierte Stellen.
- Vgl.: ^{5a)} F. Vögtle, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3077. – ^{5b)} Übersicht über Sulfon-Pyrolysen: F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **91** (1979) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 514.
- Vgl. z. B.: A. J. Speziale, *Org. Synth.* **30** (1950) 35.
- I. Gault, B. J. Price, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 540.
- Vgl. hierzu: ^{8a)} Das analoge [2]Metacyclo[2](2,6)pyridinophan: J. R. Fletcher, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1504. – ^{8b)} Das analoge [2.2]Metacyclophan: F. Vögtle, P. Neumann *Angew. Chem.* **84** (1972) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 73, und dort zitierte Stellen zu ¹H-NMR-Untersuchungen.
- ^{9a)} D. J. Cram, R. C. Helgeson, D. Lock, L. A. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 1324. – ^{9b)} D. T. Hefelfinger, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1073.
- Vgl.: F. Vögtle, P. Neumann, *Chimia* **26** (1972) 64.
- ^{11a)} M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 11. – ^{11b)} M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2870.

- ¹²⁾ Vgl.: H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, S. 75, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim–Basel–Cambridge–New York 1988.
- ¹³⁾ ^{13a)} C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278. — ^{13b)} Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33** (1977) 754.
- ¹⁴⁾ N. L. Allinger, B. J. Gordon, S. E. Hu, R. A. Ford, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2272.
- ¹⁵⁾ Erwartungsbereich: –11 bis –14 Hz, vgl. Lit.¹⁾, S. 71.
- ¹⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. Bast herzlich für seine Computer-Simulationen.
- ¹⁷⁾ E. Keller, *SCHAKAL-86 B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1986.
- ¹⁸⁾ N. B. Pahor, M. Calligaris, L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 38, Zitat nach Lit.¹⁾.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} W. Anker, G. W. Bushnell, R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 3080. — ^{19b)} T.-L. Chan, C.-K. Chan, K.-W. Ho, J. S. Tse, T. C. W. Mak, *J. Cryst. Mol. Struct.* **7** (1977) 199. — ^{19c)} B. R. Davis, I. Bernal, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 2307; Zitate nach Lit.¹⁾.
- ²⁰⁾ Wir danken Herrn L. Köhler und Herrn E. Merkel, Feinmechanische Werkstatt des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg, für den Bau der sehr aufwendigen Apparatur.
- ²¹⁾ Die empfindliche Regelung wurde von Herrn W. Sauer und Herrn W. Kröschel, Elektronik-Werkstatt des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg realisiert. Dafür danken wir Ihnen herzlich.
- ²²⁾ Vgl. hierzu ^{22a)} H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2190. — ^{22b)} M. Haenel, H. A. Staab, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2203.
- ²³⁾ 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-54219, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁴⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- ²⁵⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

[361/89]