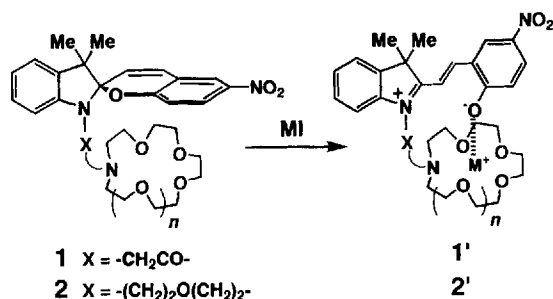


Effiziente und selektive Farbgebung cryptandartiger Spirobenzopyran-Kronenether durch Komplexierung mit Erdalkalimetall-Kationen**

Masahiko Inouye*, Yoshiyuki Noguchi und Kakuzo Isagawa

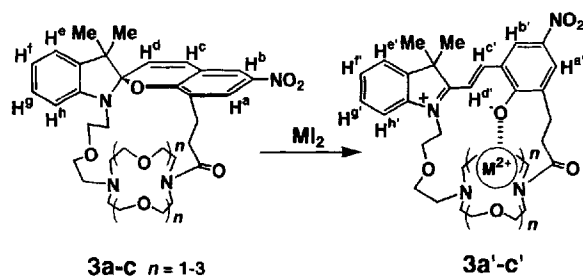
Ziel unserer Forschung ist es, „intelligente“ Übermoleküle und/oder supramolekulare Verbände zu schaffen, in denen mehrere funktionelle Gruppen durch molekulare Erkennung induziert werden. Dabei soll der gesamte Vorgang steuerbar sein^[1].

In diesem Zusammenhang haben wir kürzlich eine neue Klasse von Spirobenzopyranen mit einer Kronenether-Einheit als Bindungsstelle entwickelt, in denen durch Erkennen von Alkalimetall-Kationen eine Isomerisierung zu offenkettigen farbigen Merocyaninen induziert wird^[2]. Die Spirobenzopyrane **1** mit kurzer Verbrückung wurden selektiv mit Li^+ ($n = 2$) und Na^+ ($n = 3$) farbig. Eine selektive Farbgebung durch größere Alkalimetall-Kationen konnte allerdings selbst in den Spirobenzopyran-Kronenethern mit $n > 3$ nicht erzielt werden. Die Spirobenzopyrane **2**, in denen das Spirobenzopyran-Gerüst



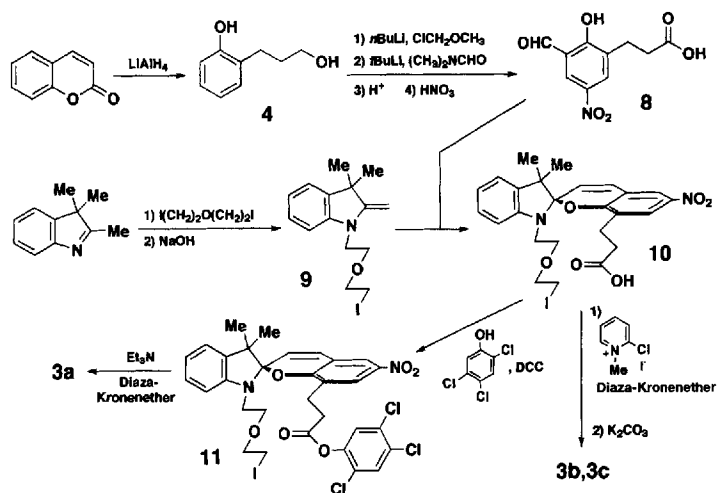
durch Verlängerung des Spacers X durch zusätzliche Methylengruppen deutlich weiter von der Kronenether-Einheit entfernt ist als in **1**, zeigten eine schwache selektive Farbgebung durch größere Alkalimetall-Kationen wie K^+ und Cs^+ . Allerdings waren die molaren Absorptionskoeffizienten in Gegenwart von Alkalimetalliodiden hier beträchtlich niedriger. Wir haben die geringe Effizienz der Farbgebung auf Entropieeffekte zurückgeführt, nämlich auf die verminderte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des komplexierten Kations in Nachbarschaft zum Phenol-Sauerstoffatom der Merocyanine. Daneben sollte auch die schwache elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem komplexierten, großen, einwertigen Kation und dem *p*-Nitrophenolat-Dipol der Merocyanine eine Rolle spielen. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte haben wir die cryptandartigen Spirobenzopyran-Kronenether **3** entwickelt. Wir beschreiben nun deren Synthese und ihre selektive Farbgebung durch Komplexierung mit Erdalkalimetall-Kationen (Schema 1).

Die Spirobenzopyran-Cryptanden **3** wurden aus drei Komponenten, dem Nitrosalicylaldehyd **8**, dem Indolin **9** und Diaza-Kronenethern, synthetisiert. Aldolartige Cyclisierung von **8** mit **9** lieferte das Spirobenzopyran **10**, das sowohl Carboxy- als auch Iodalkylgruppen trägt. Kondensation von **10** mit Diaza-



Schema 1.

Kronenethern nach Mukaiyama oder nach der Aktivester-Methode und anschließende Makrocyclisierung unter Nutzung des Verdünnungsprinzips führte zu **3**. Die Schlüsselintermediate **8** und **9** wurden nach Standardverfahren dargestellt (Schema 2)^[3].



Schema 2. DCC = Dicyclohexylcarbodiimid.

Die cryptandartigen Spirobenzopyrane **3** zeigten in aprotischen Lösungsmitteln keine Absorptionsbanden oberhalb von 400 nm und lagen somit in der geschlossenen Spiropyranform vor. Diese Interpretation ließ sich durch NMR-Studien untermauern (siehe unten). Welches Alkalimetalliodid in Acetonitril wir auch diesen Lösungen von **3** zusetzten, die Absorptionsspektren wurden davon fast nicht beeinflusst^[4]. Allerdings wurden im ^1H -NMR-Spektrum von **3b** in CD_3CN nach Zusatz von Kaliumiodid Tieffeldverschiebungen (Bereich der aromatischen Protonen und der Kronenether-Protonen), Aufspaltungen (Bereich der Kronenether- und der Alkylbrücken-Protonen) und Linienverschärfungen (Bereich der aromatischen Protonen) der Signale der Spiropyranform beobachtet. Diese Befunde sprachen eindeutig für eine Bindung des Alkalimetall-Kations an den Makrocyclus von **3** und deuteten darauf hin, daß die farblose Form von einer schwachen elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem komplexierten einwertigen Kation und dem *p*-Nitrophenol-Dipol des Merocyanins herrührt. Ein Zusatz von Erdalkalimetalliodiden zu diesen Acetonitril-Lösungen veränderte die Spektren dagegen drastisch. **3a** und **3b** wurden in Gegenwart von Ca^{2+} bzw. Sr^{2+} am intensivsten farbig (Abb. 1). Titrationsexperimente lehrten, daß etwa ein Äquivalent SrI_2 zur Ausbildung der maximalen Farbigkeit von **3b** genügt. Unter gleichen Bedingungen zeigte **3c** jedoch nur geringe Änderungen und eine schwache Selektivität in seinem Absorp-

[*] Dr. M. Inouye, Y. Noguchi, Dr. K. Isagawa
 Department of Applied Materials Science
 University of Osaka Prefecture
 Sakai, Osaka 593 (Japan)
 Telefax: Int. +722/59-3340

[**] Wir danken K. Takahashi (C. Itoh & Co. Ltd.) für eine Spende von $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$.

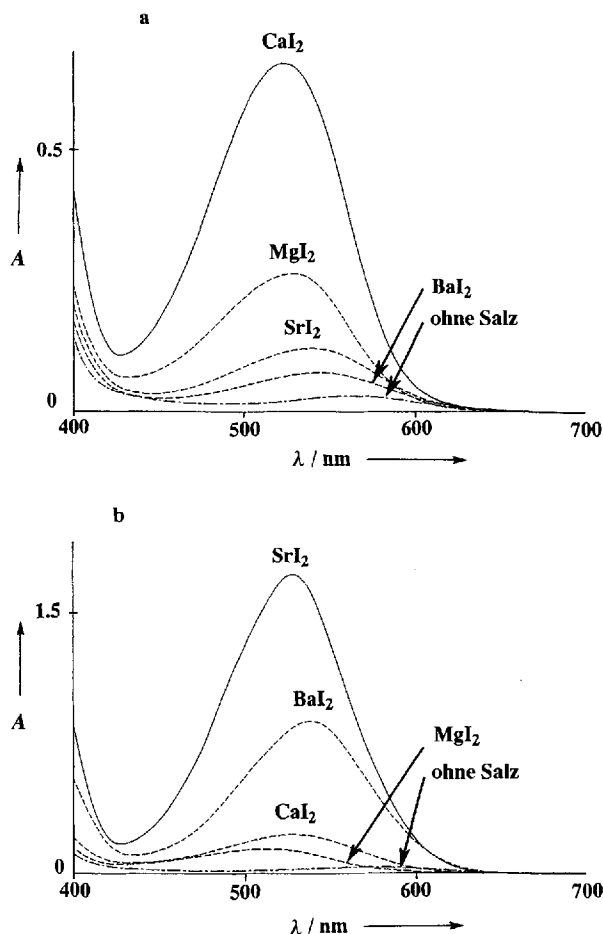


Abb. 1. Elektronen-Absorptionsspektren von **3a** (a) und **3b** (b) in Acetonitril ohne oder mit einem Äquivalent Erdalkalimetalliodid [4].

tionsspektrum. Im Falle von **3c** scheint der Kronenetherring zu flexibel zu sein, um mit dem Kation in starke Wechselwirkung treten zu können. Erwartungsgemäß traten in den Spektren von **1** und **2** unter identischen Bedingungen nur geringe Veränderungen auf.

Die Isomerisierung des cryptandartigen Spirobenzopyrans **3b** zum offenen farbigen Merocyanin **3b'** in Gegenwart von SrI_2 wurde auch ^1H -NMR-spektroskopisch (500 MHz) verfolgt. In mehreren deuterierten Lösungsmitteln (CDCl_3 , CD_3CN , $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, etc.) waren die Protonenresonanzen von **3b** bei Raumtemperatur beachtlich verbreitert, diese konnten in Hochtemperatur-NMR-Messungen (85°C) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ jedoch aufgelöst und zugeordnet werden. (Im Gegensatz dazu waren die Spektren von **3a** und **3b** bei Raumtemperatur in CDCl_3 gut aufgelöst.) Unter Lichtausschluss wurde SrI_2 (40 μmol) zu einer Lösung von **3b** (20 μmol) in CD_3CN (0.7 mL) gegeben und der Verlauf der Komplexbildung ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Bereits nach 30 min beobachtete man neue Resonanzsignale, die dem Merocyanin **3b'**- Sr^{2+} zugeordnet wurden, während die verbleibenden Signale der Spiropyranform **3b** schärfer wurden und sich verschoben. Nach 3 h war das Gleichgewicht erreicht (> 80% Umsatz, Abb. 2). Diese Beobachtungen legten ein rasches und festes Bindens von Sr^{2+} durch **3b** und eine langsame Isomerisierung des so erhaltenen Komplexes **3b**- Sr^{2+} zur Merocyaninform **3b'** nahe^[5].

Die Vorstellung eines raschen und festen Bindens von Sr^{2+} durch **3b** wurde durch FAB-MS-Experimente (FAB = Fast-Atom-Bombardement) erhärtet: Vor dem Zusatz von SrI_2 wur-

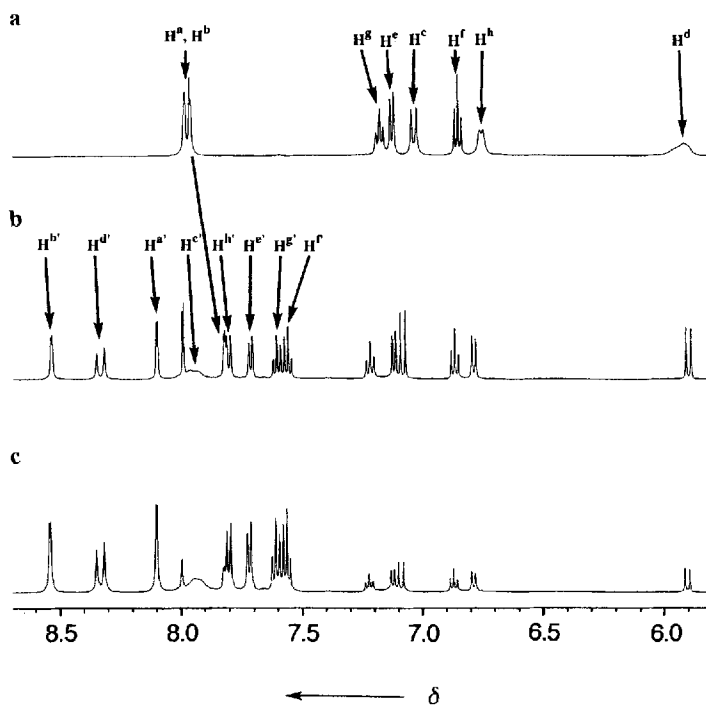


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren (500 MHz) von **3b** in CD_3CN . a) Vor Zusatz von SrI_2 , b) 30 min und c) 3 h nach Zusatz. Bezeichnung der Protonen siehe Schema 1.

den Signale der Ionen $[\text{M} + \text{H}]^+$ und $[\text{M} + \text{Na}]^+$ beobachtet; nach dem Zusatz wurden diese Signale schwächer und verschwanden schließlich völlig, während Signale für die Ionen $[\text{M} - \text{H} + \text{Sr}]^+$ und $[\text{M} + \text{Sr} + \text{I}]^+$ auftraten und an Intensität gewannen.

Mit den cryptandartigen Spirobenzopyran-Kronenethern haben wir neuartige Spirobenzopyran-Wirtverbindungen entwickelt, in denen in Gegenwart eines Äquivalents Erdalkalimetalliodid effizient Farbigkeit induziert wurde. Die Spirobenzopyran-Cryptanden sind somit hoch empfindliche und selektive synthetische Rezeptoren für Erdalkalimetall-Kationen.

Experimentelles

4: Eine Suspension aus Cumarin (17.54 g, 120 mmol) und LiAlH_4 (22.77 g, 600 mmol) in THF (300 mL) wurde 48 h unter Rückfluß erhitzt. Zu dieser Mischung wurde solange 10proz. H_2SO_4 getropft, bis sich kein Wasserstoff mehr bildete. Die erhaltene Masse wurde in einer Soxhlet-Apparatur mit THF extrahiert (50 h). Nach Verdampfen des THF wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation im Vakuum wurden 10.38 g (57%) **4** erhalten. Sdp. $122\text{--}128^\circ\text{C}$ (0.1 mmHg); IR (KBr): $\bar{\nu} = 3367, 2943, 1593, 1456, 1244, 1107, 1030, 756\text{ cm}^{-1}$; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.88$ (quint, $J = 6.1\text{ Hz}$, 2 H), 2.78 (t, $J = 6.1\text{ Hz}$, 2 H), 3.64 (t, $J = 6.1\text{ Hz}$, 2 H), 6.82–6.90 (m, 2 H), 7.08–7.14 (m, 2 H); ^{13}C -NMR (67.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.22, 32.27, 60.86, 116.16, 120.87, 127.24, 127.61, 130.66, 154.59$; EI-MS (70 eV): m/z (%): 152 (100) $[\text{M}^+]$, 134 [52] $[\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}]$, 107 (70) $[\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$, 77 (56) $[\text{C}_6\text{H}_4 + \text{H}^+]$.

8: Zu einer Lösung von **4** (7.61 g, 50 mmol) in THF (50 mL) wurde bei 0°C $n\text{BuLi}$ in n -Hexan (103 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wurde der Lösung tropfenweise ClCH_2OMe (32.21 g, 400 mmol) zugesetzt, und die Mischung wurde 1 h bei 0°C gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Man erhielt 11.26 g (94%) „1-(1,3-Dioxabutyl)-2-(4,6-dioxaheptyl)benzol“ **5**. Zu einer Lösung von **5** (11.26 g, 47 mmol) in n -Hexan (100 mL) wurde bei 0°C $t\text{BuLi}$ in n -Pentan (66 mmol) getropft. Nach 2 h Rühren bei dieser Temperatur wurde tropfenweise eine Lösung von Dimethylformamid (5.82 g, 80 mmol) in THF (45 mL) zugegeben. Danach wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Mischung nach Zusatz von Wasser (10 mL) eingedampft wurde. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und lieferte nach Extraktion mit CH_2Cl_2 11.66 g (93%) 2-(1,3-Dioxabutyl)-3-(4,6-dioxaheptyl)benzaldehyd **6**. Eine Lösung von **6** (9.74 g, 36 mmol) in MeOH (150 mL), die mehrere Tropfen 36proz. HCl enthält, wurde 9 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit 1 N NaOH auf pH 7

eingestellt und eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Eindampfen lieferte Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel EtOAc) 3-(3-Hydroxypropyl)salicylaldehyd **7**, Ausbeute 6.39 g (97%). **7** (1.80 g, 10 mmol) wurde bei 0 °C tropfenweise in 60proz. HNO_3 (15 mL) gegeben und 2 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor die Reaktionsmischung mit einer gesättigten Lösung von NaHCO_3 in Wasser auf pH 4 eingestellt wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem (ca. 0 °C) EtOAc gewaschen. Ausbeute an **8**: 1.14 g (47%). Schmp. 175–179 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3288, 1736, 1662, 1618, 1444, 1346, 1296, 1277, 1209, 1163, 1109, 789, 719 cm^{-1} ; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 2.78 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 3.09 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 8.35 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 8.45 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 9.99 (s, 1 H) 11.96 (s, 1 H); ^{13}C -NMR (67.8 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 24.44, 32.73, 120.72, 126.82, 130.54, 131.54, 139.78, 163.58, 173.74, 195.35; EI-MS (70 eV): m/z (%): 239 (28) [M^+], 193 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{H} - \text{H}$], 165 (43) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} - \text{H}$]; korrekte Elementaranalyse.

10: Eine Lösung von **8** (1.29 g, 5.4 mmol) und **9** [2c] (1.93 g, 5.4 mmol) in EtOH (45 mL) wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel CH_2Cl_2 :EtOAc = 10:1). Ausbeute an **10**: 2.09 g (67%). Öl; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3450, 3421, 1711, 1651, 1608, 1520, 1483, 1454, 1336, 1273, 1167, 1095, 949, 935, 906, 744 cm^{-1} ; ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.21 (s, 3 H), 1.27 (s, 3 H), 2.41 (t, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.65–2.74 (m, 2 H), 3.20 (t, J = 6.7 Hz, 2 H), 3.28–3.71 (m, 6 H), 5.98 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 6.61 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.85 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.91 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 7.08 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.15 (td, J = 7.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.90 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 7.94 (d, J = 2.4 Hz, 1 H); ^{13}C -NMR (67.8 MHz, CDCl_3): δ = 2.90, 19.88, 24.81, 25.97, 32.46, 43.55, 52.29, 69.08, 71.67, 106.58, 106.99, 118.35, 119.74, 121.30, 121.66, 125.99, 127.28, 127.69, 128.31, 135.81, 140.54, 146.57, 156.98, 177.74; EI-MS (70 eV): m/z (%): 578 (30) [M^+], 451 (89) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 393 (88) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$].

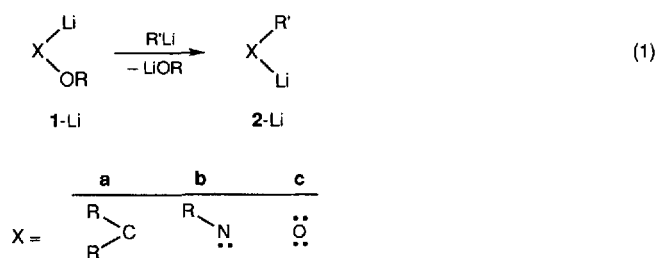
3b: Zu einer Lösung von 1.10-Diaza-[18]krone-6 (1760 mg, 6.7 mmol), 2-Chlor-1-methyl-pyridiniumiodid (1030 mg, 4.0 mmol) und Et_3N (810 mg, 8.0 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von **10** (1550 mg, 2.7 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) getropft. Die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und danach zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit CH_2Cl_2 extrahiert und lieferte neben **3b** auch das nicht-cyclisierte freie Monamin. Eine Suspension aus dieser Mischung und feinkörnigem K_2CO_3 (3730 mg, 27 mmol) in THF (250 mL) wurde 30 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Einengen und Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel EtOAc: Et_3N = 25:1; danach ODS-Reversed-Phase-Kieselgel (Commosil 75 C_{18} -OPN, Nacalai Tesque Inc., Kyoto), Laufmittel MeOH:H₂O = 5:1) lieferte 334 mg (18%) **3b**. Schmp. 70–72 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2933, 2889, 2866, 1639, 1606, 1520, 1483, 1452, 1336, 1273, 1119, 1097, 939, 905, 750 cm^{-1} ; ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 85 °C): δ = 1.13 (s, 3 H), 1.22 (s, 3 H), 2.56–2.62 (m, 10 H), 3.30–3.57 (m, 26 H), 5.97 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 6.71 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.81 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.12 (t, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.14 (dd, J = 7.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.16 (d, J = 10.4 Hz, 1 H), 7.97 (d, J = 2.7 Hz, 1 H), 8.03 (d, J = 2.7 Hz, 1 H); ^{13}C -NMR (67.8 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 85 °C): δ = 19.73, 24.15, 25.29, 42.83, 51.91, 54.80, 55.31, 68.51–70.12, 106.31, 118.17, 118.98, 120.48, 121.16, 121.29, 127.29, 128.08, 128.36, 135.34, 140.03, 146.25, 156.20, 170.53; FAB-MS (in 3-Nitrobenzylalkohol): m/z (%): 695 (100) [MH^+], 717 (5) [$\text{M} + \text{Na}^+$]; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 3. Januar 1994 [Z 6596]

Der oxenoidale Charakter metallierter Hydroperoxide O(M)OR: Oxidation von metallorganischen Verbindungen R'M' zu R'OH unter milden Bedingungen**

Gernot Boche*, Ferdinand Bosold und John C. W. Lohrenz

Vor kurzem haben wir über die carbenoide Natur α -lithierter Ether („Li/OR-Carbenoide“) **1a-Li** berichtet^[1], in denen die C-OR-Bindung gegenüber der im entsprechenden Ether deutlich verlängert ist (um 8–10 pm), was mit der erstaunlich leichten Substitution der RO-Gruppen (selbst sp^2 -gebundener) durch ein Nucleophil R'M' (M' = Li) in Einklang steht (**1a-Li** → **2a-Li**, [Gl. (1)]). Eine analoge Erhöhung der Elektrophilie durch Metallierung (!) liegt bei N-lithiierten Hydroxylaminen („Li/OR-Nitrenoid“) **1b-Li** vor: Die Schwächung der N-OR-Bindung^[2a] führt dazu, daß Verbindungen dieses Typs zur elektrophilen Aminierung von R'M' (M' = Li) eingesetzt werden können (**1b-Li** → **2b-Li**, [Gl. (1)])^[2b–e].



Somit stellte sich die Frage, ob lithiierte Hydroperoxide **1c-Li** Li/OR-„Oxenoidale“ und damit besonders gute Elektrophile sind, die ebenfalls mit R'M' reagieren. Diese Reaktion entspricht einer Oxidation von metallorganischen Verbindungen R'M' zu R'OM' oder R'OH (**1c-Li** → **2c-Li**, [Gl. (1)]), eine Transformation, für die es in der Organometallchemie immer noch keine allgemein anwendbare Reaktion gibt. Eine jüngst erschienene Kurzmitteilung von M. Julia, V. P. Saint-Jalmes und J.-N. Verpeaux^[3] zu dieser Thematik veranlaßte uns, unsere bisherigen Ergebnisse hierzu mitzuteilen.

Quantenchemische Rechnungen an diesen Systemen zeigen die enge Verwandtschaft von Carbenoid **1a-Li**, Nitrenoid **1b-Li** und **1c-Li** auf. In Schema 1 sind die C(N,O)-OH-Bindungslängen der Modellverbindungen Methanol $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ **3a**, C-lithiiertes Methanol **3a-Li**, Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ **3b**, N-lithiiertes Hydroxylamin **3b-Li** sowie Wasserstoffperoxid $\text{HO}-\text{OH}$ **3c** und monolithiiertes Wasserstoffperoxid **3c-Li** wiedergegeben (MP2/6-311++G(d,p)-Niveau). Eine „natural bond orbital analysis“^[4] der HF/6-311++G(d,p)-Wellenfunktionen ergab die Energien der σ - und σ^* -Orbitale der C(N,O)-OH-Bindungen.

Beim Übergang von **3c** zu **3c-Li** wird die O-O-Bindung um 5.6 pm länger. Dementsprechend wird die Energie des $\sigma_{\text{O}-\text{O}}$ -Orbitals von –1.049 Hartree auf –0.863 Hartree angehoben. Ähnliches beobachtet man auch beim entsprechenden Übergang zum Carbenoid **3a-Li**^[5, 6] und zum Nitrenoid **3b-Li**^[7]. Bei

[*] Prof. Dr. G. Boche, F. Bosold, Dr. J. C. W. Lohrenz
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-8917

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] *Advances in Supramolecular Chemistry*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: G. W. Gokel), JAI, Greenwich, 1990, 1992; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, 1991; *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, Weinheim, 1991; M. Inouye, K. Kim, T. Kitao, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 778–780; M. Inouye, K. Tsuchiya, T. Kitao, *Angew. Chem.* 1992, 104, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31 204–205; M. Inouye, T. Konishi, K. Isagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8091–8095; M. Inouye, *Kagaku to Kogyo (Tokyo)* 1993, 46, 214–217.
- [2] a) M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, K. Tsuchiya, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8977–8979; b) M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1639–1641; c) M. Inouye, M. Ueno, K. Tsuchiya, N. Nakayama, T. Konishi, T. Kitao, *ibid.* 1992, 57, 5377–5383; d) Kimura et al. haben interessante Beispiele zum photochemischen Schalten der ionischen Leitfähigkeit durch Einsatz von Spirobenzopyran-Kronenethern beschrieben: K. Kimura, T. Yamashita, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, 613–619; *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 5614–5617.
- [3] Alle anderen neuen Verbindungen lieferten korrekte Spektren (^1H , ^{13}C , NMR, IR, MS) und Elementaranalysen. Über die vollständigen Daten und die experimentellen Einzelheiten werden wir an anderer Stelle berichten.
- [4] Die Absorptionsspektren wurden mit 0.1 mm Lösungen der Spirobenzopyrane in Gegenwart oder Abwesenheit von Metalliodiden aufgenommen, nachdem die Lösungen zuvor 3 h unter Lichtausschluß gehalten wurden.
- [5] Diese Tendenz ist auch bei anderen Spirobenzopyran-Kronenethern beobachtet worden, vgl. Lit. [2b].