

Darstellung und Konformationsanalyse von 9,11-Diphenyl[5](2,6)-pyranophan-10-on

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

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

Eingegangen am 21. Februar 1990

Key Words: Pyranophanones / Sulfone, pyrolysis / Ring strain

Preparation and Conformational Analysis of 9,11-Diphenyl[5](2,6)-pyranophan-10-one

Phanone **5** has been generated by pyrolysis of bis(sulfone) **4**. This reaction is the first example of a combined allylic-aliphatic pyrolysis of bis(sulfones); it follows a two-step mechanism, as is concluded from the absence of cross products and the formation of mono(sulfone) **5a** as a by-product. The flip-

ping of the pentamethylene chain of **5** is unhindered at room temperature as shown by ^1H NMR. At 213 K this flipping process is slowed on the NMR time scale, and rotation about the C-2–C-3 axis is no longer possible. The crystal structure of **5** shows the expected tub-like conformation of the heterocycle.

Pyranophanone, über deren Synthesen kürzlich erstmalig berichtet wurde¹⁾, lassen über Ringöffnungsreaktionen²⁾ den Zugang zu makrocyclischen Triketonen erwarten. Durch Variation der Kettenlänge des (käuflichen) aliphatischen α,ω -Dithiols als Edukt sind beliebige Ringgrößen zugänglich. Denkbar sind, ausgehend von Pyranophanonen, Synthesen von diversen Pyranophanium-Salzen³⁾, die ihrerseits in zahlreiche andere Heterocyklen überführbar sein sollten⁴⁾.

Die Synthese des Phanons **5** folgt einem konventionellen Weg der Phan-Chemie: Dithiaphanon **3** erhält man durch Cyclisierung der Bis(brommethyl)-Komponente **1**⁵⁾ mit dem (käuflichen) Dithiol **2**. Die Oxidation von **3** zum Bis(sulfon) **4** gelingt mit 30proz. H_2O_2 -Lösung in Eisessig bei 100°C. Bis(sulfon) **4** wird bei $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ Torr und $620 \pm 5^\circ\text{C}$ zu Phanon **5** pyrolysiert. Als Nebenprodukt entsteht das Mono(sulfon) **5a**.

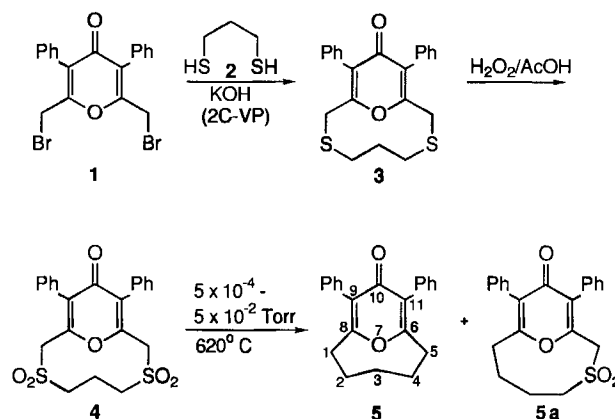
Das Fehlen von Kreuzungsprodukten⁶⁾ und die Bildung des Mono(sulfons) **5a**^{6c,7)} bei der Pyrolyse von **4** belegt einen Zweistufen-Mechanismus⁸⁾ dieser Reaktion, d. h. die beiden SO_2 -Moleküle werden nicht synchron, sondern nacheinander abgespalten.

Konformationsanalyse von **5** in Lösung – Ergebnisse der ^1H -NMR-Untersuchungen

Im Gegensatz zu den Homologen mit längeren Alkylketten ($n = 6$ – 9), die von uns in derselben Weise synthetisiert wurden, hier aber nicht näher diskutiert werden sollen, erfordert die Moleküldynamik von **5** eine differenzierte Betrachtungsweise: Die Protonen H_1^2 und H_3^2 an der zum 4-Pyranon-Ring α -ständigen Methylengruppe sind bei 298 K ununterscheidbar und ergeben ein Triplett mit den üblichen Kopplungskonstanten für vicinale Kopplungen dieser Art ($^3J = 5.7$ Hz). Daß keine geminale Kopplung zwischen H_1^2 und H_2^2 beobachtbar ist, bedeutet, daß zumindest bei Raumtemperatur ein „Schaukeln“ der Pentamethylen-Kette ohne Hinderung möglich ist, ein Sachverhalt, der nur durch die Nichtaromatizität und dadurch größere Flexibilität des Heterocyclus sowie durch das Fehlen eines intraannularen Substituenten im Heterocyclus erklärbar ist⁹⁾ (Abb. 1).

Die fehlende Auflösung der zum 4-Pyranon-Ring β - und γ -ständigen Protonen deutet aber auf eine verständliche, bei 298 K bereits beginnende Hinderung der Rotation um die Bindungsachsen zwi-

sehen β - und γ -C-Atomen hin; aus der Entschirmung der γ -ständigen Protonen (H^3) darf überdies der Schluß gezogen werden, daß diese durchschnittlich stärker mit dem Ring-Sauerstoff-Atom wechselwirken als die β -ständigen. Nur durch diese Wechselwirkung ist eine solche Frequenzverschiebung (etwa 0.8–1.0 ppm) gegenüber dem Erwartungswert von aliphatischen Methylen-Protonen verständlich. Bei 229 K tritt Koaleszenz für den Rotationsvorgang ein; auch der „Schaukel“-Vorgang scheint bei dieser Temperatur bereits beeinträchtigt zu sein, da das scharfe Triplett der α -Protonen zugunsten eines breiten Singulett verschwunden ist.



2C-VP: Zweikomponenten-Verdünnungsprinzip

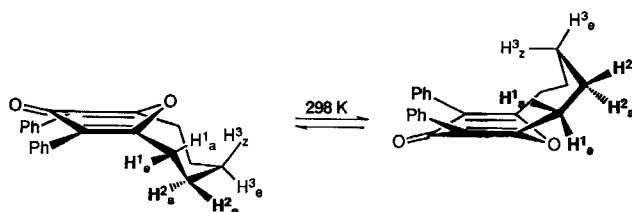


Abb. 1. „Schaukeln“ der Pentamethylen-Kette in **5**

Bei noch tieferer Temperatur (213 K) erscheinen für die β - und γ -Protonen bereits vier breite Signale [für jede Protonenart (H_a^2 , H_a^3 , H_b^2 , H_b^3) eines, die auf völlige Hinderung der Rotation schließen lassen.

Kristallstruktur von 5

An einem hellgelben flach prismatischen Kristall von 5 wurde eine Röntgen-Strukturanalyse vorgenommen. Die technischen Daten sind im Exp. Teil zusammengestellt, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tab. 1.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 5

C1 - C2	155.8 (5)	C1 - C8	147.1 (5)
C2 - C3	154.7 (5)	C3 - C4	153.8 (5)
C4 - C5	154.4 (5)	C5 - C6	149.7 (4)
C6 - C11	132.3 (4)	O7 - C6	137.7 (3)
O7 - C8	137.5 (4)	C8 - C9	135.5 (5)
C9 - C10	147.7 (4)	C9 - C19	149.9 (4)
C10 - C11	149.2 (4)	O12 - C10	122.4 (4)
C11 - C13	148.8 (4)		
C2 - C1 - C8	108.7 (3)	C1 - C2 - C3	119.9 (3)
C2 - C3 - C4	119.7 (3)	C3 - C4 - C5	119.3 (3)
C4 - C5 - C6	107.8 (3)	O7 - C6 - C5	105.3 (2)
O7 - C6 - C11	120.5 (3)	C5 - C6 - C11	132.8 (3)
C6 - O7 - C8	118.3 (2)	O7 - C8 - C1	106.1 (3)
O7 - C8 - C9	118.8 (3)	C1 - C8 - C9	133.7 (3)
C8 - C9 - C10	119.0 (3)	C8 - C9 - C19	121.8 (3)
C10 - C9 - C19	119.1 (3)	O12 - C10 - C9	122.6 (3)
O12 - C10 - C11	122.5 (3)	C9 - C10 - C11	114.7 (3)
C6 - C11 - C10	118.4 (3)	C6 - C11 - C13	121.3 (3)
C10 - C11 - C13	120.1 (2)	C11 - C13 - C14	119.9 (3)
C11 - C13 - C18	122.2 (2)		

5 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Moleküle besitzen kristallographisch keine Symmetrie (Abb. 2), zeigen jedoch die Pseudosymmetrie m (C_s). Der Pyranon-Ring zeigt wie erwartet ausgeprägte Wannenform mit Faltungswinkeln an der Verbindungslinie C6...C8 (Winkel zwischen den Ebenen C6, O7, C8 und C6, C8, C9, C11) von $151.7(2)^\circ$ bzw. an C9...C11 (Winkel zwischen den Ebenen C6, C8, C9, C11 und C9, C10, C11) von $166.1(3)^\circ$. Trotzdem ist die Umgebung der sp^2 -C-Atome C9 und C11 praktisch planar. Durch die sterische Wechselwirkung mit den beiden Phenyl-Substituenten an C9 und C11 ist jedoch das Sauerstoff-Atom O12 mit $11(2)$ pm deutlich aus der Ebene C9, C10, C11 herausgedrängt. Als Kompromiß zwischen dem Bestreben, einerseits mit dem Pyranon-Ring in Konjugation zu treten, und der sterischen Hinderung andererseits stellen sich die Ebenen der Phenyl-Substituenten um $45.4(2)^\circ$ (an C9) bzw. $40.4(2)^\circ$ (an C11) geneigt zur Zentralebene des Pyranon-Rings (C6, C8, C9, C11). Der kürzeste Kontaktabstand des O12-Atoms zu einem H-Atom der Phenyl-Reste besteht mit $251(3)$ pm zum H-Atom von C20. Weitere kurze Kontaktabstände weist O12 zu den H-Atomen an C17 [$265(3)$ pm] und C18 [$287(3)$ pm] auf, ein besonders kurzer Abstand von nur $230(9)$ pm erstreckt sich jedoch zum äquatorialen H41-Atom an C4 eines Nachbarmoleküls. Mit Abständen C4...O12 von $326.9(4)$ pm, C4-H41...O12 von $108(3)$ pm und einem Winkel C4-H41...O12 von $148(2)^\circ$ deutet dieser Kontakt wohl auf eine bindende intermolekulare C-H...O-Wechselwirkung hin¹².

Die Konformation der Pentamethylen-Gruppe entspricht einer *anti*-Stellung, die Faltung geht an der Verbindungslinie C6...C8 (Winkel zwischen den Ebenen C6, C8, C9, C11 und C6, C8, C1, C5) mit $151.6(2)^\circ$ und an C1...C5 (Winkel C6, C8, C1, C5 gegen C1, C5, C2, C4) mit $143.4(2)^\circ$ „nach unten“ (Abb. 2), dann an der Achse C2...C4 (Winkel zwischen den Ebenen C1, C2, C4, C5 und C2, C3, C4) mit $102.7(4)^\circ$ „nach oben“. Die aus den NMR-Untersuchungen

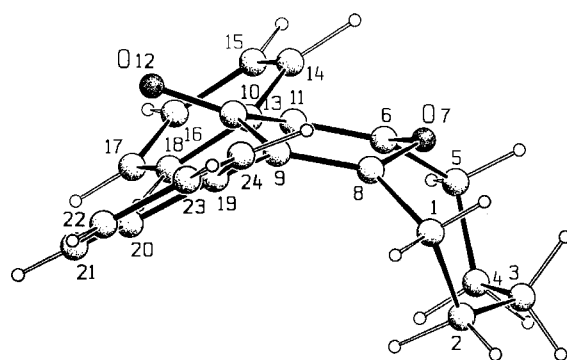


Abb. 2. SCHAKAL-Zeichnung¹¹ eines Moleküls von 5 im Kristall mit willkürlichen Radien

bereits abgeleitete Wechselwirkung zwischen den H-Atomen an C3 mit O7 äußert sich in einem mit $249(3)$ pm recht kurzen Abstand des axialen H-Atoms an C3 (H_a^3 in Abb. 1) zu O7, der damit nur wenig größer ist als der Abstand von O7 zum axialen H-Atom an C1 [$244(3)$ pm] und sogar kürzer als der von O7 zum axialen H-Atom an C2 [$253(3)$ pm].

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

Experimenteller Teil

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

11,13-Diphenyl-2,6-dithia[7](2,6)pyranophan-10-on (3): 4.34 g (10 mmol) der Bis(brommethyl)-Komponente 1⁹, gelöst in Chloroform (Gesamtvolumen 150 ml), und ein Gemisch aus 1.08 g (10 mmol) 1,3-Propandithiol und 1.12 g (20 mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in Ethanol (Gesamtvolumen 150 ml), werden synchron während 5 h aus zwei unter N_2 -Druck stehenden Feindsosiertrichtern in 400 ml siedendes, gerührtes Ethanol getropft. Nach Beendigung des Zutropfens erhitzt man noch 2 d zum Rückfluß und läßt anschließend abkühlen. Dann wird das Lösemittel i. Vak. abdestilliert und der verbleibende Feststoff unter leichtem Erwärmen (etwa $40^\circ C$) in 200 ml Chloroform gerührt. Die nicht gelösten Bestandteile des Reaktionsproduktes filtriert man ab, rührt sie wie oben nochmals mit Chloroform (100 ml), filtriert abermals und trocknet die vereinigten Filtrate mit wasserfreiem Magnesiumsulfat. Nach Filtration destilliert man das Lösemittel bis auf wenige Milliliter ab. Diese konzentrierte Lösung trägt man auf eine Säule (basisches Aluminiumoxid, 40×4 cm) auf und eluiert mit Chloroform/Ethylacetat [9:1 (v/v)] eine farblose Fraktion (vor einer langsamer laufenden gelblichen). Nach Abdestillieren des Lösemittels und Lösen des festen, fast weißen Rückstands in wenig heißem Chloroform tropft man unter Rühren etwa das doppelte Volumen Aceton hinzu, wobei ein farbloser feinkristalliner Feststoff auskristallisiert, der abgesaugt und getrocknet wird; Ausb. 1.45 g (38%), Schmp. $263-265^\circ C$ (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2954\text{ cm}^{-1}$, 2926, 2854, 1641, 1620, 1610, 1595, 1441, 1390, 1250, 976. – 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): $\delta = 2.01$ (q, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_2), 2.95 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, CH_2), 3.61 (s, 4H, CH_2), 7.32–7.43 (m, 10H, arom. H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): $\delta = 29.8$ (CH_2), 30.8 (CH_2), 32.2 (CH_2), 126.1, 128.2, 128.3, 130.3, 131.4, 161.1 (Pyran-C-2, -6), 176.7 (Pyran-C-4).

$C_{22}H_{20}O_2S_2$ (380.53) Ber. C 69.44 H 5.30 Gef. C 68.44 H 5.35
Ber. C 380.0905 Gef. 380.0905 (MS)

10-Oxo-11,13-diphenyl-2,6-dithia[7](2,6)-pyranophan-2,2,6,6-tetroxid (4): In eine etwa 100 °C heiße Lösung von 0.57 g (1.5 mmol) 3 in einer minimalen Menge Eisessig (ca. 20 ml) tropft man innerhalb von 10 min 2 ml (etwa dreifacher Überschuss) 30proz. wäßrige H₂O₂-Lösung, erhitzt anschließend noch 6 h zum Rückfluß und läßt abkühlen. Den nach 24 h aus der Lösung auskristallisierten farblosen Feststoff saugt man ab, wäscht gründlich mit Methanol und trocknet i. Vak. über Kaliumhydroxid; Ausb. 0.33 g (50%) farblose Nadeln (Aceton), Schmp. 329–330 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 cm⁻¹, 2993, 2943, 1658, 1319, 1304, 1242, 1124, 1114, 976. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): δ = 2.31 (t, J = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 3.65 (t, J = 7.0 Hz, 4H, CH₂), 4.49 (s, 4H, CH₂), 7.33–7.48 (m, 10H, arom. H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 300 MHz): δ = 52.5 (CH₂), 56.8 (CH₂), 128.3, 128.5, 129.9, 130.2, 130.2, 153.1 (Pyran-C-2, -6), 175.4 (Pyran-C-4). – FD-MS: m/z (%) = 444 (100) [M⁺].

C₂₂H₂₀O₆S₂ (444.53) Ber. C 59.44 H 4.53 Gef. C 59.20 H 4.68

9,11-Diphenyl[5](2,6)pyranophan-10-on (5): Die Pyrolyse von 200 mg (0.45 mmol) 4 zu 5 erfolgt in einem Pyrolyseofen, der mit zwei getrennt voneinander regelbaren Heizzonen ausgerüstet ist⁷⁾. Das am Kühlfinger und z.T. am Metallgehäuse niedergeschlagene Rohpyrolysat wird mit Chloroform abgespült. Die auf ein Minimum eingeeengte klare Lösung wird an Kieselgel mit Chloroform als Fließmittel (Säule 30 × 3 cm) chromatographiert. Man fängt 60 Fraktionen zu je 15–20 ml auf, kontrolliert mittels Mikro-DC (Aceton) und vereint Lösungen, die ausschließlich Produkt enthalten. Nach Abdestillieren des Lösemittels läßt man aus wenig Dimethoxyethan durch Verdunsten auskristallisieren und erhält hellgelbe Nadeln; Rohausb. 40 mg (28%), Schmp. 112–115 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3056, 3032, 2926, 2892, 2842, 1648, 1634, 1596, 1493, 1443, 1381, 1213, 975. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 298 K): δ = 1.75 (br. s, 4H, β -CH₂), 1.98 (br. s, 2H, γ -CH₂), 2.71 (t, J = 5.7 Hz, 4H, α -CH₂), 7.32–7.40 (m, 10H, arom. H); (229 K): δ = 1.24 (br., 2H, CH₂), 2.02 (br., 4H, CH₂), 2.78 (br. s, 4H, α -CH₂), 7.36–7.47 (m, 10H, arom. H); (213 K): δ = 1.28 (br., 2H, CH₂), 1.91 (br., 1H, CH₂), 2.19 (br., 2H, CH₂), 2.79 (br. s, 4H, α -CH₂), 7.36–7.48 (m, 10H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ = 29.0 (γ -CH₂), 34.6 (β -CH₂), 34.6 (α -CH₂), 124.7, 127.6, 128.2, 128.4, 130.5, 132.2, 169.4 (Pyran-C-2, -6), 181.8 (Pyran-C-4). – FD-MS: m/z (%) = 316 (100) [M⁺].

C₂₂H₂₀O₂ (316.40) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.11 H 6.94

Das bei der Chromatographie des Pyrolyсата als zweite Fraktion erhaltene Produkt wurde anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren und durch FD-MS <m/z (%) = 380 (100) [M⁺]> als Mono(sulfon) 5a identifiziert.

Kristallstrukturbestimmung von 5¹³⁾: C₂₂H₂₀O₂, M_r = 316.4. Ein Einkristall (ca. 0.7 × 0.5 × 0.2 mm) wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Cu-K α -Strahlung (Graphit-Monochromator) bei 293 K vermessen. Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle ließen sich aufgrund der im positiven und negativen Bereich ermittelten Beugungswinkel von 25 starken hochindizierten Reflexen zu a = 1903.0(2), b = 527.1(1), c = 1611.8(2) pm, β = 103.71(1)° verfeinern. Aus den beobachteten Auslöschungen für h0k: l \neq 2n und 0k0: k \neq 2n ergab sich die Raumgruppe P2₁/c mit Z = 4, die Dichte berechnet sich zu ρ = 1.233 gcm⁻³. Mit ω -Scans über (0.9 + 0.14 tg Θ)° und zusätzlich jeweils 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung wurden insgesamt 3668 Reflexe im Bereich Θ = 2–55° (h: –20 bis +20; k: 0 bis 6; l: –17 bis +17) mit einer Meßzeit von maximal 30 s/Reflex vermessen. Nach Mittelung symmetrieäquivalenter (R_{int} = 0.017) und Unterdrückung der nicht beobachteten [F_o < 3 σ (F_o)] blieben 1882 unabhängige Reflexe für die weiteren Rechnungen. Die Struktur konnte mit Direkten Methoden gelöst^{10a)} und

mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle schweren Atome verfeinert werden^{10b)}. Die H-Atome wurden alle aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor verfeinert (279 Parameter). Unter Verwendung von Gewichten w = 1/ σ^2 (F_o) und Anbringung einer empirischen Extinktionskorrektur (ϵ = 2.3 × 10⁻⁶) resultierten die Zuverlässigkeitsfaktoren R = 0.047 bzw. R_w = R_w = 0.039. Die maximale Parameter-Verschiebung betrug im letzten Zyklus das 0.005fache der Standardabweichung, die Restelektronendichte einer abschließend gerechneten Differenz-Fourier-Synthese lag bei max. 0.16 bzw. min. –0.15 e/Å³. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Atomparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren [Å²] für 5

Atom	x	y	z	U _{eq}
C1	0.3372(2)	0.2202(6)	0.0452(2)	0.061(1)
C2	0.3345(2)	–0.0052(7)	–0.0097(2)	0.068(2)
C3	0.2654(2)	–0.0645(7)	–0.0788(2)	0.067(2)
C4	0.2075(2)	–0.2240(6)	–0.0563(2)	0.066(1)
C5	0.1423(2)	–0.1129(6)	–0.0296(2)	0.056(1)
C6	0.1701(1)	0.0076(5)	0.0542(2)	0.046(1)
O7	0.2172(1)	0.1757(3)	0.0386(1)	0.0525(8)
C8	0.2828(2)	0.2001(5)	0.0963(2)	0.049(1)
C9	0.2867(1)	0.1588(5)	0.1800(2)	0.046(1)
C10	0.2231(1)	0.0589(5)	0.2051(2)	0.043(1)
C11	0.1677(1)	–0.0455(5)	0.1334(2)	0.041(1)
O12	0.2192(1)	0.0446(3)	0.2796(1)	0.0531(8)
C13	0.1150(1)	–0.2191(5)	0.1514(2)	0.043(1)
C14	0.0417(2)	–0.2014(6)	0.1097(2)	0.054(1)
C15	–0.0070(2)	–0.3699(6)	0.1220(2)	0.062(1)
C16	0.0153(2)	–0.5508(6)	0.1770(2)	0.059(1)
C17	0.0872(2)	–0.5688(5)	0.2196(2)	0.054(1)
C18	0.1360(2)	–0.4047(5)	0.2064(2)	0.049(1)
C19	0.3553(1)	0.1948(5)	0.2471(2)	0.049(1)
C20	0.3792(2)	0.0277(6)	0.3094(2)	0.058(1)
C21	0.4430(2)	0.0642(7)	0.3707(2)	0.076(2)
C22	0.4827(2)	0.2629(9)	0.3706(3)	0.083(2)
C23	0.4599(2)	0.4268(7)	0.3096(3)	0.081(2)
C24	0.3954(2)	0.3980(6)	0.2479(2)	0.065(1)

CAS-Registry-Nummern

1: 124945-37-5 / 2: 109-80-8 / 3: 126664-38-8 / 4: 126664-39-9 / 5: 126664-40-2 / 5a: 126664-41-3

¹⁾ W. Massa, M. Schween, F. W. Steuber, S. Wocadlo, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1119.

²⁾ Vgl. u.a.: M. Zsuga, V. Szabo, F. Korodi, A. Kiss, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **101** (1979) 73.

³⁾ Vgl.: ^{3a)} J. A. van Allen, S. Chie Chang, G. A. Reynolds, *J. Heterocycl. Chem.* **11** (1974) 195. – ^{3b)} G. A. Reynolds, J. A. van Allen, *J. Heterocycl. Chem.* **11** (1974) 1075. – ^{3c)} G. N. Dorofeenko, A. V. Koblik, B. A. Tertov, T. I. Polyakova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1972**, 1580 [*Chem. Abstr.* **78** (1973) 58189]. – ^{3d)} G. N. Dorofeenko, A. V. Koblik, B. A. Tertov, T. I. Polyakova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1973**, 1016 [*Chem. Abstr.* **79** (1973) 137021]. – ^{3e)} A. V. Koblik, T. I. Polyakova, B. A. Tertov, B. V. Mezhev, G. N. Dorofeenko, *Zh. Org. Khim.* **11** (1975) 2153 [*Chem. Abstr.* **84** (1976) 43782].

⁴⁾ Vgl.: A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii, W. Schroth, "Pyrylium Salts: Syntheses, Reactions, and Physical Properties", in *Adv. Heterocycl. Chem.*, Suppl. 2, S. 215ff., Academic Press, New York 1982, und dort zitierte Stellen.

⁵⁾ Darstellung s. Lit.¹⁾

⁶⁾ Vgl.: ^{6a)} F. Vögtle, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3077. – ^{6b)} F. Vögtle, *Angew. Chem.* **81** (1969) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 274. – ^{6c)} F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **728** (1969) 17.

⁷⁾ S. A. Sherrod, R. L. DaCosta, R. A. Barnes, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1565.

- ⁸⁾ Vgl.: ^{8a)} H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2190. — ^{8b)} M. Haenel, H. A. Staab, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2203. — ^{8c)} M. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4191.
- ⁹⁾ Bickelhaupt et al. synthetisierten bereits das (allerdings thermisch instabile) [5]Metacyclophan, das verständlicherweise keine solche Mobilität der Pentamethylen-Kette aufweist; vgl.: ^{9a)} J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4670. — ^{9b)} L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 3317.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986. — ^{10b)} G. M. Sheldrick, *SHELXS-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- ¹¹⁾ E. Keller, *SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.
- ¹²⁾ Vgl. zu diesem Phänomen auch: Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **40** (1984) 159.
- ¹³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54442, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[75/90]