

Vielfach überbrückte aromatische Verbindungen, VIII¹⁾

Durch dreifache Verklammerung erzwungene Triphenylbenzol- und Triphenylmethan-,Dimere“

Gerd Hohner und Fritz Vögtle*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 2. Dezember 1976

Neuartige makropolycyclische, dreifach durch CH_2SCH_2 -Brücken verklammerte Trithiaphane **1a–3a** werden unter Anwendung spezieller Verdünnungstechniken synthetisiert. Der Abbau der Cyclen **1a** und **2a** führt zu den entsprechenden gespannten [2.2.2]Phan-Kohlenwasserstoffen **5**, **6**, **8** und **9**. Die Triphenylbenzenophane **4b–e** werden mit 4–5% Ausbeute in jeweils fünf molekulare Teilstücke verknüpfenden Zweikomponenten-Verdünnungsprinzip-Reaktionen aus **16b** und entsprechenden 1,ω-Dimercaptoalkanen synthetisiert. – Mit Hilfe der NMR- und UV-Spektren werden **5**, **6**, **8** und **9** insbesondere im Hinblick auf sterische und elektronische transannulare Wechselwirkungen untersucht; nach ¹H- und ¹³C-NMR-Befunden liegen die Triphenylmethan-Kohlenwasserstoffe **6** und **9** als konformativ starre Propeller-moleküle der Symmetrie D_3 vor.

Multi-bridged Aromatic Compounds, VIII¹⁾

Triply-clamped Triphenylbenzene- and Triphenylmethane “Dimers”

Novel macropolycycles **1a–3a**, triply-clamped by CH_2SCH_2 -bridges, have been synthesized by application of special high dilution techniques. Degradation of the thiaphanes **1a** and **2a** leads to the corresponding [2.2.2]phane hydrocarbons **5**, **6**, **8**, and **9**. The triphenylbenzenophanes **4b–e** have been synthesized in 4–5% yield in two component high dilution reactions comprising five molecular fragments starting from **16b** and 1,ω-dimercaptoalkanes. – Steric and electronic transannular interactions of compounds **5**, **6**, **8**, and **9** are studied by means of NMR and UV spectra. According to ¹H and ¹³C NMR findings the triphenylmethane hydrocarbons **6** and **9** are conformationally rigid molecular propellers with symmetry D_3 .

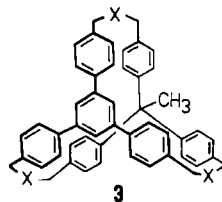
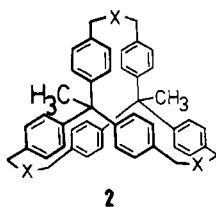
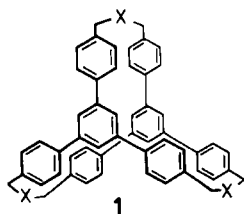
1. Einleitung

Die vorliegende Untersuchung galt in erster Linie der präparativen Erschließung und dem Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften neuartiger, vielfach überbrückter carbo- und heterocyclischer Benzenophansysteme vom *sym*-Triphenylbenzol- und Triphenylmethan-Typus. Folgende Ziele wurden angestrebt: Durch Anwendung spezieller Verdünnungsprinzip-Techniken²⁾ und unter Ausnutzung des

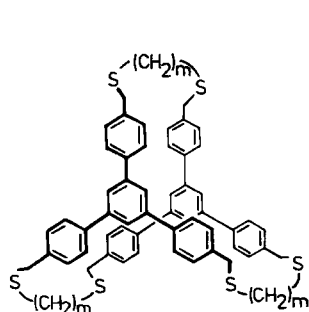
¹⁾ VII. Mitteil.: F. Vögtle und G. Hohner, *Angew. Chem.* **87**, 522 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 497 (1975).

²⁾ ^{2a)} F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972). – ^{2b)} F. Vögtle und U. Wolz, *Chem. Exp. Didakt.* **1**, 15 (1975).

„Prinzips der starren Gruppen“³⁾ sollten die vom 1,3,5-Triphenylbenzol bzw. 1,1,1-Triphenylethan abgeleiteten Phane **1a–3a** sowie die langgliedrig überbrückten Hexathiaverbindungen **4** synthetisiert werden.

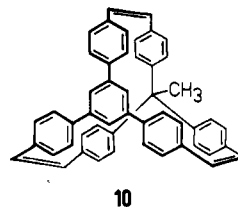
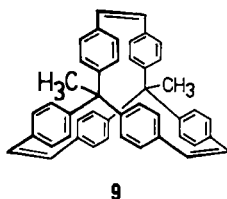
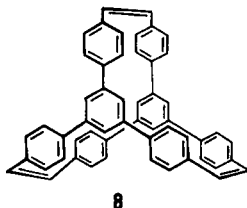
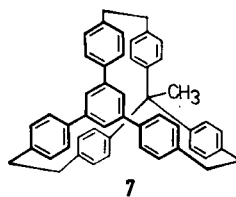
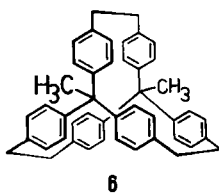
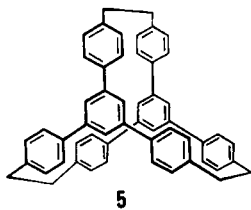


	m
4a	1
b	2
c	3
d	4
e	5



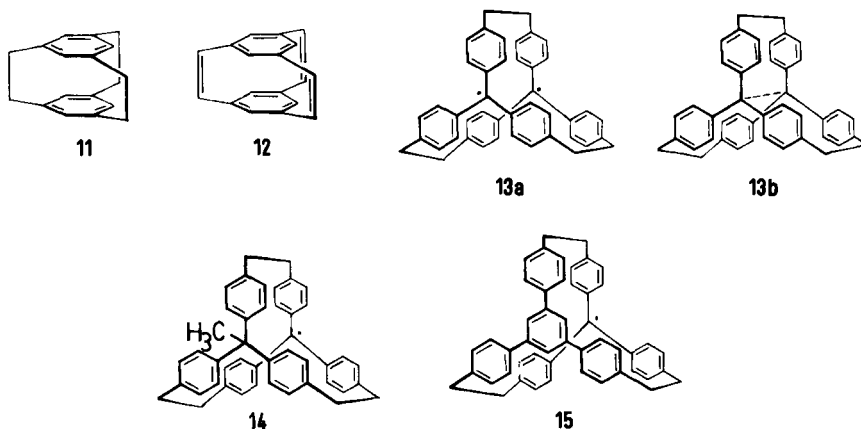
	X
1-3a	S
b	SO ₂
c	•SCH ₃ IFSO ₃ ^o

Ausgehend von den Heterocyclen **1a–3a** sollten durch jeweils dreifache Entschwefelung die theoretisch reizvollen, gespannten Phankohlenwasserstoffe **5–7** zugänglich sein. Ebenso war an die Synthese der entsprechenden olefinisch verbrückten Cyclen **8–10** gedacht, die π -Systeme in z. T. orthogonaler Anordnung enthalten.



³⁾ W. Baker, J. F. W. McOmie und W. D. Ollis, J. Chem. Soc. 1951, 200; W. Baker, Ind. Chim. Belg. 17, 633 (1952).

Kennzeichnende Besonderheit der Ringverbindungen **5**–**10** ist die annähernd parallele ("face-to-face") Orientierung paarweise eng benachbarter Benzolkerne. Eine solche Topologie läßt, wie das Verhalten vergleichbar strukturierter bekannter Systeme (z. B. **11** und **12**⁴⁾ zeigt, transannulare sterische und elektronische Wechselwirkungen zwischen den Arenringen mit der Konsequenz anomaler NMR- und UV-spektroskopischer Befunde⁵⁾ erwarten.



Aufbauend hierauf ist als Fernziel die Synthese der neuartigen mehrfach verklammerten Mono- und Diradikale mit Triphenylbenzol- und Triphenylmethanstruktur, insbesondere der Typen **13** und **14**, ins Auge gefaßt. Hier wird zu klären sein, ob das Molekül **13** – seine Existenzfähigkeit vorausgesetzt – in der Form zweier dreifach verklammerter, elektronisch weitgehend unabhängiger Triphenylmethyl-Radikale vorliegt (vgl. **13a**) oder ob sich eine transannulare Wechselwirkung zwischen den radikalischen Zentren im Sinne einer (partiellen) Bindungsbeziehung nachweisen läßt: **13b** zeigt strukturelle Analogien zum hypothetischen Hexaphenylethan, dessen Existenz als Triphenylmethyl-Dimeres lange Zeit fälschlicherweise^{6, 7)} als erwiesen galt⁸⁾.

Neben **13** interessiert das Monoradikal **14**, dessen Stabilität durch das Ausmaß mitbestimmt sein sollte, in dem die zu dem zentralen trivalenten C-Atom führenden Bindungen von der planaren Anordnung abweichen (entsprechendes gilt auch für das System **13**). Schließlich wirft auch das Aufeinanderpressen eines Radikalzentrums auf einen Benzolring im Monoradikal **15** interessante Fragen auf. Die hier beschriebenen Synthesen rücken diese Ziele in die Nähe.

2. Synthesen

a) Trithia-triphenylbenzenophane

Aus Tri-*p*-tolylbenzol (**16a**) wird durch *N*-Bromsuccinimid(NBS)-Bromierung die Tris(brommethyl)-Verbindung **16b** nach Optimierung der Reaktion in ca. 30% Ausbeute erhalten. Daneben entstehen laut ¹H-NMR-Analyse als offenbar unvermeidliche Begleitprodukte jeweils unter- wie auch überbromierte Verbindungen. Das Trithiol **16c** wird

⁴⁾ V. Boekelheide und R. A. Hollins, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3512 (1970); **95**, 3201 (1973).

⁵⁾ Vgl. F. Vögtle und P. Neumann, Fortschr. Chem. Forsch. **48**, 67 (1974).

⁶⁾ H. Lankamp, W. Th. Nauta und C. MacLean, Tetrahedron Lett. **1968**, 249.

⁷⁾ H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970).

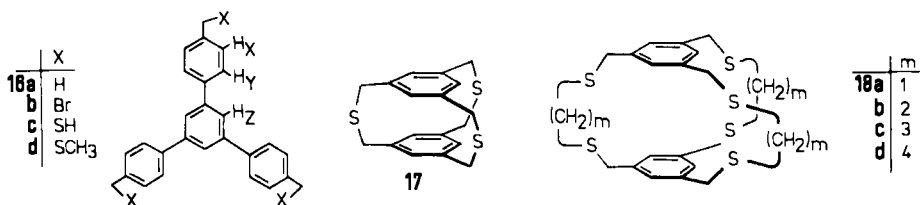
⁸⁾ Vgl. J. M. McBride, Tetrahedron **30**, 2009 (1974).

nach Pan und Fletcher⁹⁾ aus **16b** durch Umsetzung mit Thioharnstoff in Dimethylsulfoxid erhalten.

Die unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips durchgeführte Umsetzung der Tribromverbindung **16b** mit dem Trithiol **16c**, das entweder in Form seines Trinatriumsalzes oder, bei vorgelegter Hilfsbase, direkt als solches eingesetzt wird, liefert in einstufiger Synthese den Makropolycyclus **1a**¹⁰⁾. In einer Reihe von Optimierungsversuchen konnte die Reinausbeute auf den für Reaktionen dieser Art sehr hohen Wert von 31% erhöht werden. Diese Steigerung ist vor allem auf die Anwendung einer speziellen „Verdünnungsprinzipapparat“^{2a)} zurückzuführen.

In Analogie zu einer Synthese der dibenzenoiden Phanverbindung **17**⁴⁾ konnte **1a** – wiederum unter den Bedingungen des Verdünnungsprinzips – auch durch Umsetzung von **16b** mit Natriumsulfid (Molverhältnis 2:3) erhalten werden. Entsprechend der komplizierten Kinetik dieser Reaktion – es müssen dabei insgesamt 5 molekulare Teilstücke gezielt miteinander verknüpft werden – betrug die Ausbeute in diesem Fall nur 9%.

Die Umsetzung von 1,3,5-Tris(mercaptomethyl)benzol mit 1, ω -Dibromalkanen unter Verdünnungsprinzipbedingungen lieferte, wie wir früher zeigten, die dreifach vieltgliedrig überbrückten Hexathiabenzophane **18**¹¹⁾; die Reaktion verlief jedoch nur unter der Bedingung $m < 4$ erfolgreich.



Wegen der Möglichkeit zum (Ansa-)Ringschluß innerhalb des gleichen aromatischen Kerns (in 1,3-, 3,5- oder 1,5-Stellung) ist hier mit unerwünschten Nebenprodukten vor allem dann zu rechnen, wenn $m > 1$ ist. Die Tatsache, daß **18d** und höhere Homologe auf diesem Wege nicht mehr dargestellt werden konnten, ist vermutlich auf eine mit wachsendem m sich verstärkende Konkurrenz solcher intramolekularer m -Überbrückungen zurückzuführen. Ersetzt man hingegen die Benzolringe in **18** durch größer dimensionierte molekulare Einheiten wie das Triphenylbenzol-System, so sollte die Ausbildung auch längerfristig überbrückter Cyclen ohne die Gefahr intramolekularer Ausweichreaktionen möglich sein.

In der Tat liefert die Umsetzung von 1,3,5-Tris[4-(brommethyl)phenyl]benzol (**16b**) mit 1, ω -Dimercaptoalkanen nicht nur die den Verbindungen **18b** und **c** analogen Makropolycyclen **4b** und **c**, sondern auch die höheren Homologen **4d** und **e**.

Die Ausgangskomponenten **16b** und 1, ω -Dimercaptoalkan wurden als verdünnte Lösungen – **16b** in Benzol, letzteres in ethanolischer Natronlauge – unter Verwendung der Verdünnungsprinzipapparat in ein siedendes, kräftig gerührtes 1:1-Gemisch aus

⁹⁾ H.-L. Pan und T. L. Fletcher, Chem. Ind. (London) **1968**, 546.

¹⁰⁾ F. Vögtle, G. Hohner und E. Weber, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 366.

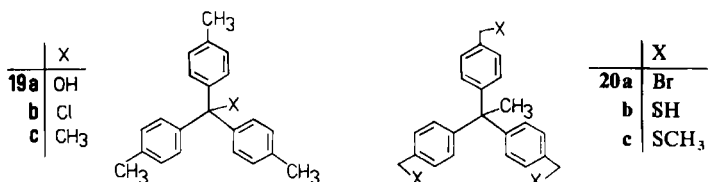
¹¹⁾ R. G. Lichtenhaler und F. Vögtle, Chem. Ber. **106**, 1319 (1973).

Benzol und Ethanol getropft (2C-VP-Reaktion = 2-Komponenten-Verdünnungsprinzip-Reaktion^{2a)}). Die farblosen mikrokristallinen Hexathiaphane **4** fielen in Ausbeuten zwischen 4 und 5% an.

Auch der inverse, von **16c** und 1,ω-Dibromalkanen ausgehende Syntheseweg erwies sich grundsätzlich als gangbar, führte jedoch überwiegend zu unsauberen Produkten, die auch durch wiederholte säulenchromatographische Trennversuche nicht befriedigend rein erhalten werden konnten. Lediglich **4c** war auf diese Weise ohne größere Trennprobleme zugänglich. Alle Versuche zur Darstellung des kürzestverbrückten Phans **4a** dieser Reihe schlugen fehl.

b) Trithia-triphenylmethanophan **2a**

Umsetzung von *p*-Methylbenzoesäure-ethylester mit *p*-Tolylmagnesiumbromid ergab den Tritylalkohol **19a**¹²⁾, der mit Chlorwasserstoff Tri-*p*-tolylmethylchlorid (**19b**)^{12, 13)} lieferte. Einwirkung von überschüssigem Methylmagnesiumiodid auf **19b** ergab mit 84% Ausbeute den bisher offenbar unbekannt¹⁴⁾ Kohlenwasserstoff **19c**.



Dessen dreifache NBS-Bromierung unter den Bedingungen der Reaktion **16a** → **16b** lieferte 1,1,1-Tris[4-(bromomethyl)phenyl]ethan (**20a**) mit 40% Ausbeute. Aus **20a** entstand nach der Thioharnstoffmethode (Variante nach *Pan* und *Fletcher*⁹⁾) die Tris(mercaptomethyl)-Verbindung **20b**. Umsetzung der Tribromverbindung **20a** mit dem Trithiol **20b** (Kondensationsmittel Natriumhydroxid) unter Anwendung einer 3C-VP-Apparatur lieferte das farblose kristalline Phan **2a** (Ausb. 7–9%). Analog der alternativen Synthese des Triphenylbenzenophans **1a** konnte **2a** auch in einer 2C-VP-Reaktion aus der Tribromverbindung **20a** und Natriumsulfid mit 4% Ausbeute erhalten werden.

c) Trithiatriphenylbenzeno-triphenylmethanophan **3a**

Das „gemischte“ Heteraphan **3a** entsteht aus den Komponenten 1,3,5-Tris[4-(bromomethyl)phenyl]benzol (**16b**) und 1,1,1-Tris[4-(mercaptomethyl)phenyl]ethan (**20b**) unter üblichen 3C-VP-Bedingungen mit 5–7% Ausbeute.

d) Versuche zur Darstellung eines sechsfach verklammerten Triphenylbenzenophans

Benzenophane mit mehr als vierfacher Verklammerung durch CH₂SCH₂- bzw. CH₂CH₂-Brücken sind bisher nicht bekannt geworden. Versuche zur Synthese des Hexathia[3,6]-

¹²⁾ N. F. Tousley und M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. **26**, 1516 (1904).

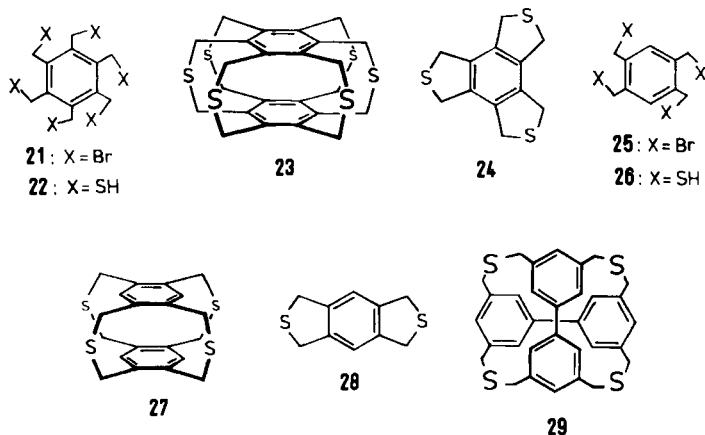
¹³⁾ A. C. Faber und W. Th. Nauta, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **61**, 469 (1942).

¹⁴⁾ *Patai* und *Dayagi*¹⁵⁾ erhielten bei der durch konz. Schwefelsäure katalysierten Umsetzung von Brenztraubensäureester mit Toluol mit 4% Ausbeute ein Nebenprodukt, dem sie allein aufgrund elementaranalytischer Daten die Struktur **19c** zuordneten. Die von den Autoren mitgeteilten physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhalten) stimmen jedoch nicht annähernd mit denen des hier synthetisierten Materials überein; wahrscheinlich handelt es sich bei dem von *Patai* und *Dayagi* beschriebenen Produkt um eine andere Verbindung.

¹⁵⁾ S. *Patai* und S. *Dayagi*, J. Chem. Soc. **1958**, 3058.

benzenophans **23** durch Verknüpfung der hexafunktionellen Benzolderivate **21** und **22** unter vielfältig variierten Verdünnungsprinzipbedingungen lieferten als einziges identifiziertes Produkt nur die Trithiaverbindung **24**¹⁶⁾.

Für das Scheitern des Syntheseversuchs wurden vor allem sterische Gründe verantwortlich gemacht. Wie aus Modellbetrachtungen hervorgeht, bedingt die ungewöhnliche Gruppenhäufung in den Übergangszuständen der nacheinander erfolgenden Verknüpfungsschritte eine stark negative Aktivierungsentropie des Cyclisierungsvorgangs; für die zu **24** führende Ausweichreaktion kann ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen werden¹⁶⁾. Analog wurde auch bei der Umsetzung der Komponenten **25** und **26** nicht das Tetrathiaphan **27**, sondern der Dithiatricyclus **28** erhalten¹⁶⁾.

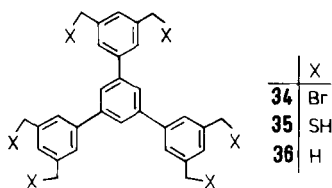
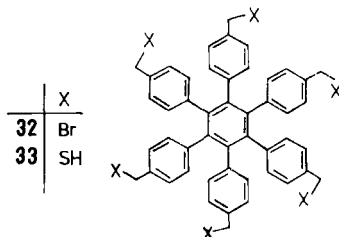
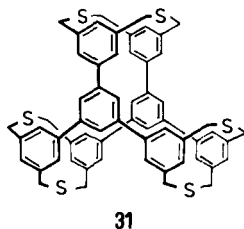
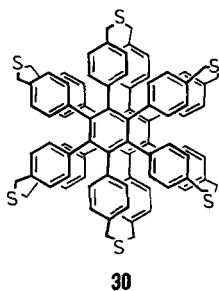


Wie die geglückte Synthese des vierfach verklammerten Tetrathiabiphenylophans **29**¹⁰⁾ zeigt, kann eine vielfache (sulfidische) Überbrückung zweier aromatischer Einheiten leicht realisiert werden, wenn man für eine räumliche Trennung der reaktiven Zentren in den Ausgangskomponenten sorgt (Vermeiden funktioneller Gruppen in der benachbarten *o*-Stellung). Dementsprechend sollten die beiden sechsfach überbrückten Hexathiaphane **30** und **31** nach den bisher gewonnenen Erfahrungen durchaus darstellbar sein. Geeignete Edukte für einen sechsfachen Brückenschlag zu diesen Benzenophanen, deren ausgeprägte Käfigstruktur den Einbau von Solvens- und anderen Neutalmolekülen in den inneren Hohlraum möglich erscheinen läßt, sollten die Bromide und Thiole **32** und **33** bzw. **34** und **35** darstellen. Die NBS-Bromierung von Hexa-*p*-tolylbenzol bereitet wegen dessen Schwerlöslichkeit Schwierigkeiten. Der bisher unbekannt Kohlenwasserstoff 1,3,5-Tris(3,5-dimethylphenyl)benzol (**36**), aus dem die Hexabromverbindung **34** durch sechsfache NBS-Bromierung zugänglich sein sollte, konnte durch trimerisierende Kondensation von 3,5-Dimethylacetophenon bei Gegenwart von Triethyl-orthoformat und HCl leicht gewonnen werden. Die NBS-Bromierung von **36** ist gleichfalls schwierig, nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren entstanden dabei in jedem Falle Substanzgemische: vergleichsweise intensive Signale bei $\delta = 6.7$ und 2.4 ppm zeigten CHBr₂- und CH₃-Funktionen an. Aus diesen und anderen¹⁷⁾ Ergebnissen muß gefolgert werden, daß das im Bereich der Ein- und Zweifachbromierungen so hervorragend

¹⁶⁾ P. Neumann und F. Vögtle, Dissertation, Heidelberg 1973.

¹⁷⁾ Man vgl. z. B. die bei der vierfachen NBS-Bromierung von 3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl auftretenden Schwierigkeiten¹⁸⁾.

¹⁸⁾ ^{18a)} W. Offermann und F. Vögtle, unveröffentlicht. — ^{18b)} F. Vögtle und E. Weber, Chem.-Ztg. **97**, 385 (1973). — ^{18c)} Vgl. E. Weber, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1973.



geeignete *N*-Bromsuccinimid^{19, 20)} für die Überführung höher methylierter Aromaten in die entsprechenden Poly(brommethyl)-Verbindungen unter den gebräuchlichen Reaktionsbedingungen mangels genügender Selektivität weniger geeignet ist²¹⁾.

3. Synthese der Kohlenwasserstoffe 5 und 6 durch Entschwefelung der Thiaphane 1 und 2

Zur Synthese der Benzenophankohlenwasserstoffe 5 und 6 bieten sich zwei Möglichkeiten an: a) Aufbau aus den beiden molekularen „Hälften“ durch direkte Knüpfung der CH₂CH₂-Brückenbindungen, z. B. mit Hilfe modifizierter Wurtz-Techniken; b) ringverengende Abspaltung dreier Schwefelfunktionen aus den Trithiaverbindungen 1a bzw. 2a oder geeigneten Derivaten dieser Moleküle.

a) [2.2.2]Triphenylbenzenophan 5

Varianten der Wurtz-Reaktion, die auch in ihrer ursprünglichen Form zu Phankohlenwasserstoff-Synthesen herangezogen wurde, fanden verbreitete Anwendung in der Reihe der [2.2]Metacyclophan²³⁾. In Analogie zur [2.2]Metacyclophan-Synthese aus 1,3-Bis(brommethyl)benzol mit Phenyllithium als bindungsknüpfendem Reagenz²⁴⁾ wurde zu einer Phenyllithiumlösung

¹⁹⁾ H. Roedig in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 341, Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

²⁰⁾ L. Horner und E. H. Winkelmann in *W. Foerst* (Herausgeber): *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Bd. III, S. 98, Verlag Chemie, Weinheim 1961.

²¹⁾ Nach Abschluß dieses Teils der Arbeit wurde in anderem Zusammenhang gefunden²²⁾, daß bei der Verwendung von Dichlormethan an Stelle des üblichen Tetrachlormethans als Solvens die Bildung von Nebenprodukten vielfach weitgehend unterdrückt werden kann. Die höhere Selektivität des Bromierungsreagenzes dürfte dabei vor allem durch die niedrigere Rückflußtemperatur des Lösungsmittels bedingt sein.

²²⁾ W. Wieder, Dissertation, Univ. Würzburg 1976; vgl. W. Wieder, R. Nätcher und F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 924.

²³⁾ F. Vögtle und P. Neumann, *Synthesis* **1973**, 85.

²⁴⁾ H. L. Allinger, M. A. DaRooge und R. B. Hermann, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1974 (1961).

die in Benzol gelöste Tribromverbindung **16b** getropft. Die Aufarbeitung lieferte als einziges identifiziertes Produkt Brombenzol. Auch bei Verringerung der Konzentration der vorgelegten metallorganischen Komponente und Verdoppelung der Zutropfdauer sowie bei inversem Arbeiten – Zutropfen von Phenyllithium zu gelöstem **16b**²⁵⁾ – konnte gleichfalls der Kohlenwasserstoff **5** nicht erhalten werden.

Zur gezielten Entfernung von Sulfidschwefel aus vielgliedrigen organischen Sulfiden sind seit der ersten Mitteilung²⁶⁾ über die Sulfonylpyrolyse im Cyclophansystem Verbesserungen und neue Methoden erarbeitet worden^{27–31)}. Es wurde daher der alternative, von der Trithiaverbindung **1a** ausgehende Syntheseweg eingeschlagen.

1a wurde in 10^{-3} M Lösung³²⁾ in Triethylphosphit bei Raumtemperatur mit einem 125 Watt Quecksilberhochdruckbrenner (Vycor-Tauchschaft) unter N₂-Schutzgasatmosphäre belichtet. Neben unidentifizierten Materialien konnte auch nach 50 h lediglich unverändertes Edukt erhalten werden. Zu Vergleichszwecken wurde der Cyclyus **17** denselben Photolysebedingungen wie **1a** unterworfen.

Dieses Trisulfid³³⁾ wurde aus 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol und 1,3,5-Tris(mercaptomethyl)benzol-Trinatriumsalz unter Verwendung einer 2C-VP-Apparatur mit 39% Ausbeute synthetisiert. Die Verbindung war früher durch direktes Zusammentropfen der gleichen Ausgangskomponenten nur zu 5.3% erhalten worden³³⁾.

Auch bei dieser Vergleichsreaktion wurde nur Edukt zurückerhalten. Offenbar ist die photochemische Abbaumethode auf dreifach verbrückte Thiaphane zumindest nicht allgemein anwendbar, was im Widerspruch zu der Annahme steht, wonach die Photoextrusion gerade bei Phanen mit face-to-face-orientierten Benzolringen glatt verlaufen soll³⁴⁾.

Oxidation der Trithiaverbindung **1a** mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan lieferte das in allen geprüften Medien praktisch unlösliche Trisulfon **1b**.

Beim Versuch der Dampfphasenpyrolyse³¹⁾ des Trisulfons **1b** trat Zersetzung ohne Bildung eines Sublimats ein. Der Grund für das Scheitern der Thermolyse könnte in der geringen Flüchtigkeit der Verbindung zu suchen sein.

Abbau via Stevens-Umlagerung: Umsetzung der Trithiaverbindung **1a** mit Fluorsulfonsäure-methylester ("magic methyl")³⁵⁾ in Dichlormethan lieferte das Tris-sulfoniumsalz **1c**. Dieses lagert sich mit Kalium-*tert*-butylat bereits bei Raumtemperatur glatt in die gewünschte Tris(methylthio)-Verbindung **37** um (Ausb. 50–60%). Die Aufspaltung der SCH₃-¹H-NMR-Signale läßt auf das Vorliegen eines Gemisches von Diastereomeren schließen, die sich in der Anordnung der Methylthiosubstituenten unterscheiden. Erneute

²⁵⁾ E. D. Bergmann und Z. Pelchowicz, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4281 (1953).

²⁶⁾ F. Vögtle, Angew. Chem. **81**, 258 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 274 (1969).

²⁷⁾ R. H. Mitchell und V. Boekelheide, Tetrahedron Lett. **1970**, 1197.

²⁸⁾ ^{28a)} R. H. Mitchell, T. Otsubo und V. Boekelheide, Tetrahedron Lett. **1975**, 219. – ^{28b)} V. Boekelheide und C.-H. Tsai, Tetrahedron **32**, 423 (1976).

²⁹⁾ J. Bruhin und W. Jenny, Tetrahedron Lett. **1973**, 1215.

³⁰⁾ F. Vögtle und J. Grütze, Angew. Chem. **87**, 543 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 559 (1975).

³¹⁾ H. A. Staab und M. Haenel, Chem. Ber. **106**, 2190 (1973).

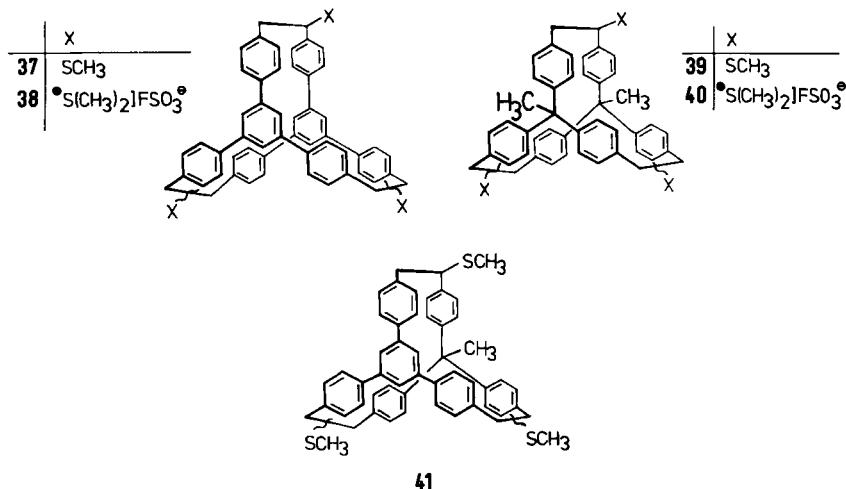
³²⁾ Höhere Konzentrationen wurden wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht erreicht.

³³⁾ F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. **735**, 193 (1970).

³⁴⁾ J. Bruhin, W. Kneubühler und W. Jenny, Chimia **27**, 277 (1973).

³⁵⁾ M. G. Ahmed, R. W. Alder, G. H. James, M. L. Sinnot und M. C. Whiting, Chem. Commun. **1968**, 1533.

Methylierung mit Fluorsulfonsäure-methylester führt **37** glatt in das Sulfoniumsalz **38** über. Eliminierung von Dimethylsulfid aus **38** mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran lieferte mit 25% Ausbeute das Triphenylbenzenophan **8**. Ein chemischer Beweis für die angenommene Konstitution ist, daß die Verbindung durch katalytische Hydrierung an Pd/Aktivkohle glatt in das Triphenylbenzenophan **5** übergeht.



b) [2.2.2]Triphenylmethanophan **6**

Die Bestrahlung des Trithiaphans **2a** in Triethylphosphit als Lösungsmittel führte nicht zum schwefelfreien Produkt **6**. Hingegen erwies sich der über die Stevens-Umlagerung verlaufende Abbau wiederum als anwendbar: dreifache Methylierung von **2a** mit Fluorsulfonsäure-methylester in Dichlormethan liefert in praktisch quantitativer Ausbeute das Tris-sulfoniumsalz **2c**, das sich mit Kalium-*tert*-butylat mit 75% Ausbeute in das [2.2.2]Phan **39** umlagert. Wie das entsprechende Triphenylbenzenophan **37** fiel **39** als Diastereomerenmischung an. Entschwefelung mit Raney-Nickel überführte **39** mit 37% Ausbeute in den Phankohlenwasserstoff **6**, der auch über das Trioletin **9** erhalten werden konnte: dreifache Methylierung von **39** ergab das Tris-sulfoniumsalz **40**, das mit Kalium-*tert*-butylat zum Trien **9** abgebaut wurde. Anschließende katalytische Hydrierung an Pd/Aktivkohle ergab **6** mit 72% Ausbeute.

c) Versuche zur Darstellung des gemischten [2.2.2]Triphenylbenzeno-triphenylmethanophans **10**

Der Phankohlenwasserstoff **10**, der aus **3a** durch dreifache Entschwefelung zugänglich sein sollte, vereint in sich die Strukturmerkmale der symmetrischen [2.2.2]Phane **8** und **9**. Die zum Abbau der Trithiaphane **1a** und **2a** erfolglos angewandten Methoden versagten auch im Fall **3a**.

3a liefert mit *m*-Chlorperbenzoesäure das Trisulfon **3b**. Das Massenspektrum dieser in allen untersuchten Medien praktisch unlöslichen Verbindung zeigt kein M^+ -Signal, jedoch $M^+ - 3SO_2$ - und $M^+ - 2SO_2$ -Peaks. Offenbar wird also **7** unter den Bedingungen der Massenspektrometrie leicht aus **3b** gebildet. Andererseits schlugen alle Versuche zur Dampf- und Festphasenpyrolyse

fehl. Auch die Bestrahlung einer Suspension von feingepulvertem Sulfoxon **3b** in Benzol³⁶⁾ führte nicht zum gewünschten Produkt. Nach Einwirkung von *n*-Butyllithium auf **3a** in Tetrahydrofuran und anschließender Umsetzung mit Methyljodid²⁸⁾ konnte lediglich Ausgangsmaterial zurück-erhalten werden. Anzeichen für eine Ringverengungsreaktion **3a** → **41** im Sinne einer Wittigischen Etherumlagerung wurden nicht beobachtet. Zum Abbau durch Stevens-Umlagerung wurde **3a** schließlich mit Hilfe von Fluorsulfonsäure-methylester zum Tris-sulfoniumsalz **3c** methyliert (96% Ausbeute). Alle Bemühungen, **3c** in die Tris(methylthio)-Verbindung **41** umzulagern, blieben jedoch ohne Erfolg.

4. Eigenschaften der Thiaphane

Das farblose kristallisierte Trithiaphan **1a** ist bei 450°C noch nicht geschmolzen. Die Verbindung löst sich in Chloroform und Dichlormethan; sie ist schwerlöslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Im Einklang mit der hochsymmetrischen Struktur des Moleküls werden im ¹H-NMR-Spektrum nur drei Signale gefunden: Die sechs äquivalenten Protonen H_Z der beiden zentralen Benzolringe absorbieren als scharfes Singulett ($\delta = 7.36$ ppm), die Wasserstoffkerne H_X und H_Y der Phenylenringe zeigen nicht das erwartete AA'BB'-System, sondern ebenfalls nur ein einziges verbreitertes Signal bei etwas höherer Feldstärke (7.04 ppm). Gemäß der "face-to-face"-Anordnung der Benzolringe sind beide Aromatenabsorptionen gegenüber den entsprechenden Signalen der Vergleichsverbindung 1,3,5-Tris[4-(methylthiomethyl)phenyl]benzol (**16d**) – dargestellt durch Methylierung des Trithiols **16c** mit Dimethylsulfat – diamagnetisch verschoben.

Der Differenzwert für die Protonen H_Z beträgt 0.37 ppm. Noch höher ist – entsprechend dem nach der Molekülperipherie hin sich verringernden Abstand der Triphenylbenzoleinheiten in **1a** – die für die Protonen H_X und H_Y beobachtete Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = 0.48$ ppm). Für die Benzylprotonen findet man ein Singulett bei $\delta = 3.90$ ppm.

Das Massenspektrum des Phans **1a** zeigt neben dem charakteristischen Isotopenmuster um $m/e = 786$ (M^+) keine Signale nennenswerter Intensität oberhalb des doppelt geladenen Molekül-Ions ($m/e = 393$).

Im ¹H-NMR-Spektrum der Trithiaverbindung **2a** liegt das AA'BB'-Multipllett der Aromatenprotonen (zentriert um $\delta = 6.75$ ppm) – bezogen auf die Vergleichsverbindung 1,1,1-Tris[4-(methylthiomethyl)phenyl]ethan (**20c**)³⁷⁾ – um 0.33 ppm diamagnetisch verschoben. Für die benzyllischen H-Atome wird ein schwach verbreitertes Singulett bei $\delta = 3.82$ ppm gefunden, die sechs Protonen der beiden Methylgruppen erscheinen als Singulett bei 2.03 ppm.

Das Massenspektrum von **2a** zeigt neben dem Molekülmassensignal ($m/e = 690$, 10%) den Basispeak bei $m/e = 675$ entsprechend der Abspaltung einer Methylgruppe.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **3a** beobachtet man für die arom. Protonen zwei Singuletts bei $\delta = 7.69$ und 7.44 ppm sowie ein für Phane des Trithia[3.3.3]-Typs auffallend weit nach hoher Feldstärke verschobenes AA'BB'-System (zentriert um $\delta = 6.36$ ppm). Letzteres ist mit großer Wahrscheinlichkeit den Arenprotonen der Triphenylethan-Einheit zuzuordnen. Nach Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen tauchen in der ver-

³⁶⁾ W. Rebařka und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **85**, 831 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 776 (1973).

³⁷⁾ Dargestellt aus der Tribromverbindung **20a** und Natriummethanthiolat.

mutlich stabilsten Molekülkonformation mit propellerartiger Verdrehung der Triphenylethan-Benzolkerne jeweils zwei der an jedem dieser Ringe haftenden vier Protonen in den abschirmenden Anisotropiebereich der gegenüberliegenden Triphenylbenzol-Einheit ein. Im statistischen Mittel der möglichen, rasch sich ineinander umwandelnden Propellerkonformationen ergibt sich daraus für die Aromatenprotonen der Triphenylethan-, „Hälfte“ des Moleküls eine bezüglich der Vergleichsverbindung 1,1,1-Tris[4-(methylthiomethyl)phenyl]ethan (**20c**) beträchtliche Hochfeldverschiebung von 0.72 ppm.

Gemäß der unsymmetrischen Molekülstruktur werden für die Protonen der CH_2SCH_2 -Brücken zwei Singulett gefunden. Die feldtiefere der beiden Absorptionen liegt im erwarteten Bereich ($\delta = 3.95$ ppm), während das zweite Signal einen ungewöhnlich niedrigen Verschiebungswert aufweist (3.40 ppm). Eine Erklärung hierfür liefert wiederum das Modell, nach dem die der Triphenylethan-Gruppierung angehörenden Methylenprotonen dem abschirmenden Anisotropieeinfluß jeweils gegenüberliegender *p*-Phenylringe der Triphenylbenzol-Einheit ausgesetzt sind.

Eine weitere Besonderheit im ^1H -NMR-spektroskopischen Verhalten des Cyclus **3a** stellt die relativ hohe magnetische Abschirmung der Methylprotonen dar ($\delta = 1.68$ gegenüber 2.12 bei **20b** und 2.03 ppm bei **2a**). Eine schlüssige Deutung hierfür ist schwer anzugeben. Ein Anisotropieeffekt des 1,3,5-trisubstituierten zentralen Benzolringes, über dem die CH_3 -Gruppe liegt, könnte eine Rolle spielen. Eine Hochfeldverschiebung in der beobachteten Größenordnung (ca. 0.4 ppm) würde allerdings voraussetzen, daß der Abstand zwischen dem C-Atom der Methylgruppe und der Ebene des Benzolringes nicht mehr als 3.2 Å beträgt³⁸⁾. Eine grobe Abschätzung auf der Grundlage einfacher geometrischer Betrachtungen läßt für die tatsächlich vorliegende Distanz aber mehr als den doppelten Wert erwarten⁴⁰⁾.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Phane **4b–e** (δ -Werte in ppm, in CDCl_3 , 60 MHz, Tetramethylsilan als innerer Standard)

Nr.	Aromat. H	Benzyl- CH_2	$-\text{SCH}_2[\text{CH}_2]_m-2\text{CH}_2\text{S}-$	$-\text{SCH}_2[\text{CH}_2]_m-2\text{CH}_2\text{S}-$
4b	7.42 (s, 6H) 7.25 (s, 24H)	3.90 (s, 12H)	2.58 (s, 12H)	
4c	7.55 (s, 6H) 7.35 (m, 24H)	3.67 (s, 12H)	2.50 (m, 12H)	1.80 (m, 6H)
4d	7.42 (s, 6H) 7.27 (m, 24H)	3.67 (s, 12H)	2.36 (m, 12H)	1.50 (m, 12H)
4e	7.60 (s, 6H) 7.40 (m, 24H)	3.67 (s, 12H)	2.38 (m, 12H)	1.45 (m, 18H)

Im Aromatenbereich der ^1H -NMR-Spektren der Hexathiaphane **4** können zwei Arten von Protonen unterschieden werden: Die H-Atome des zentralen Ringes jeder Triphenylbenzol-Einheit absorbieren als scharfes Singulett ($\delta = 7.42 - 7.60$ ppm), die der äußeren Kerne erscheinen bei etwas höherer Feldstärke (7.25–7.40 ppm) (Tab. 1). Die Singulett

³⁸⁾ Berechnet unter Zugrundelegung der von Haigh und Mallion³⁹⁾ für den diamagnetischen Anisotropieeinfluß von Benzolkernen auf Protonen angegebenen Tabellenwerten.

³⁹⁾ C. W. Haigh und R. B. Mallion, *Org. Magn. Reson.* **4**, 203 (1972).

⁴⁰⁾ Vgl. hierzu jedoch A. Ricci, R. Danieli und S. Rossini, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 1691.

der benzyliischen Methylenprotonen erscheinen im Bereich $\delta = 3.90\text{--}3.67$ ppm; die den Schwefelatomen benachbarten CH_2 -Gruppen der überbrückenden Alkylketten liefern Signale um $\delta = 2.5$ ppm (Singulett bei **4b**, verbreitertes Triplett bei **4c–e**). Die Verbindungen **4c–e** zeigen außerdem noch um $\delta = 1.6$ ppm zentrierte Multipletts (Brücken-Methylenprotonen).

Im Massenspektrum (Gerät Varian MAT SM1-BH) zeigt keiner der Cyclen **4b–e** einen Molekülpeak. Lediglich für **4b** liefert das Gerät Varian MAT 711 ein solches Signal ($m/e = 966$). Alle Spektren zeigen in ihren oberen Bereichen bis hinab zu Massenzahlen knapp unterhalb jeweils der halben Molekülmasse keine (MAT SM1-BH) oder nur wenig intensitätsarme (MAT 711) Fragmentpeaks. Daraus ist zu schließen, daß die Moleküle unter den gewählten Spektroskopiebedingungen – die für eine einwandfreie Registrierung erforderlichen Tiegeltemperaturen liegen in der Nähe der Zersetzungspunkte der Verbindungen – unter Spaltung jeweils mindestens dreier C–S-Bindungen sehr schnell in ihre molekularen „Hälften“ zerfallen.

Das Massenspektrum des unter den Meßbedingungen stabilen Trithiaphans **1a** läßt zwar einen deutlichen Molekülpeak erkennen, zeigt aber in seiner oberen Region ebenfalls kaum Signale. **1a** verfügt über sechs (relativ bindungsschwache) C–S-Valenzen, **4b–e** enthalten jeweils deren zwölf, so daß hier zusätzliche Angriffspunkte für fragmentierende Spaltungen gegeben sind.

Die Strukturzuordnung der Hexathiaphane **4c–e** gründet sich vor allem auf die ^1H -NMR-Spektren sowie auf die Elementaranalysen. Da eine genaue Bestimmung der Molmassen weder massenspektrometrisch noch osmometrisch (vgl. exp. Teil) möglich war, erscheint der monomere Charakter der Verbindungen nicht mit letzter Sicherheit erwiesen. Für die angenommenen Konstitutionen sprechen jedoch Analogiegründe (weitgehend gleichartiges physikalisches und analoges spektroskopisches Verhalten des – abgesicherten – Hexathiacyclus **4b** einerseits und der übrigen Cyclen **4** andererseits) sowie die bei der Synthese dreifach überbrückter mediomolekularer Thiabenzophane allgemein gewonnene Erfahrung, daß oligomere Begleitprodukte durchweg nicht in kristalliner Form anfallen.

5. Eigenschaften der Phankohlenwasserstoffe **5**, **6**, **8** und **9**

Entsprechend der "face-to-face"-Phanstruktur des neuartigen Kohlenwasserstoff-Systems **5** erscheinen alle ^1H -NMR-Signale der aromatischen Protonen gegenüber der Referenzverbindung 1,3,5-Tris(4-methylphenyl)benzol (**16a**) nach höherer Feldstärke verschoben. Die Differenzwerte betragen 0.53 ppm für die äquivalenten Protonen H_Z der *sym*-trisubstituierten Benzolkerne und 0.58 ppm für die Atome H_X bzw. H_Y der *p*-Phenylenringe. Das AA'BB'-Multiplett der letzteren Protonen kann vereinfachend als AB-System ausgewertet werden ($\delta_A = 6.65$, $\delta_B = 6.95$ ppm). Das Singulett bei $\delta = 2.95$ ppm ist den überbrückenden Methylengruppen zuzuordnen. Die Hochfeldverschiebungen sind bei der Dehydroverbindung **8** sowohl für das H_Z -Singulett ($\delta = 7.27$ ppm) wie auch für die H_X - und H_Y - „AB“-Multipletts ($\delta_A = 6.77$ bzw. $\delta_B = 7.02$ ppm) um jeweils ca. 0.1 ppm geringer als bei **5**. Das Singulett der olefinischen Methinprotonen in **8** ($\delta = 7.10$ ppm) fällt mit der feldtieferen äußeren Linie des AA'BB'-Systems zusammen.

Die beherrschende Bande im UV-Spektrum des [2.2.2]Phans **5** ($\lambda_{\max} = 261 \text{ nm}$, $\lg \epsilon = 5.09$; vgl. Abb. 1) ist gegenüber der von 1,3,5-Tris(4-methylphenyl)benzol (**16a**) nicht verschoben. Dagegen tritt bei $\lambda = 285 \text{ nm}$ eine neue (flache) Schulter auf. Der geringe Effekt überrascht zunächst, da aufgrund der ausgeprägten "face-to-face"-Struktur des Phanmoleküls – ähnlich wie bei den kürzer verbrückten Gliedern der [m.n]Parabenzophan-Reihe⁴¹⁾ – eine deutliche Rotverschiebung des Absorptionsmaximums erwartet werden sollte. Für das Ausbleiben einer solchen Verschiebung können jedoch zwei Gründe geltend gemacht werden: a) Ob und in welchem Ausmaß sich transannulare elektronische Wechselwirkungen zwischen "face-to-face"-angeordneten Chromophoren auf das Absorptionsverhalten auswirken, hängt von der Natur des betrachteten Übergangs und sicherlich auch von der Art der beteiligten π -Systeme ab. So könnte die 261-nm-Bande des Tritolylbenzol-Chromophors weitgehend unempfindlich gegenüber elektronischen Wechselwirkungseffekten sein. b) Die die zentralen Benzolringe mit den *p*-Phenylkernen verknüpfenden Bindungen im Molekül **5** liegen vermutlich nicht in einer gemeinsamen Ebene, sondern sind nach der Molekülinnenseite hin abgewinkelt⁴²⁾. Eine solche Deformation des Chromophors sollte sich im Sinne einer kurzwelligen Verschiebung des Absorptionsmaximums auswirken⁴⁴⁾. Eine eventuelle bathochrome, von transannularen π - π -Wechselwirkungen verursachte Verschiebung könnte dadurch kompensiert werden.

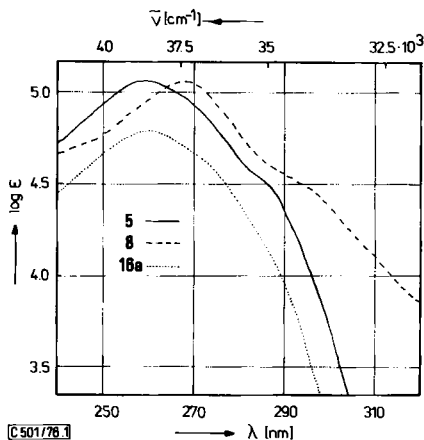


Abb. 1. Elektronenspektren der Verbindungen **5**, **8** und **16a** (in CHCl_3)

Analog läßt sich auch im Falle des [2.2]Biphenylophans **42**³¹⁾ argumentieren, in dem wegen der vergleichsweise höheren molekularen Gesamtspannung transannulare elektronische Wechselwirkungseffekte eine ausgeprägtere Rolle spielen sollten als bei **5**. Jedoch

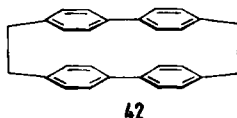
⁴¹⁾ D. J. Cram, N. L. Allinger und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **76**, 6132 (1954).

⁴²⁾ Die Moleküle **5** und **8** müssen im konformativen Grundzustand trotz gegebener topologischer Voraussetzungen nicht notwendigerweise Propellersymmetrie (Punktgruppe D_3) aufweisen. Ebenso ist eine asymmetrische Anordnung ähnlich der des *sym*-Triphenylbenzols möglich, dessen Röntgenanalyse⁴³⁾ zeigt, daß im Kristallgitter nur zwei der drei peripheren Phenylenringe gleichsinnig verdreht sind.

⁴³⁾ M. S. Farag, Acta Crystallogr. **7**, 117 (1954).

⁴⁴⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 378 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1970.

zeigt **42** im UV-Spektrum lediglich eine geringe hypsochrome Verschiebung (3 nm) des Extinktionsmaximums gegenüber der Bezugssubstanz 4,4'-Dimethylbibenzyl. Ähnlich wie bei **5** wird auch im Spektrum von **42** eine langwellige Schulter gefunden ($\lambda = 283$ nm), die in der Referenzverbindung fehlt.



Deutlichere Effekte als **5** zeigt das Triolefin **8**. Der λ_{\max} -Wert liegt bei 269 nm und ist damit gegenüber dem von **16a** um 8 nm langwellig verschoben. Bei 293 nm wird eine – jetzt gut ausgeprägte – Schulter gefunden. Bezogen auf **5** erscheint die langwellige Absorptionsgrenze um 20 nm bathochrom verschoben. Es ist nicht eindeutig abzuklären, ob die für **8** beobachteten spektroskopischen Besonderheiten ausschließlich von einer gegenüber **5** infolge der kürzeren Überbrückung verstärkten elektronischen Wechselwirkung zwischen den parallelen Triphenylbenzol-Einheiten herrühren. Zur Deutung muß auch die Möglichkeit einer „Restkonjugation“ zwischen den *p*-Phenylenringen und den sie verbindenden olefinischen Brücken in Betracht gezogen werden. Beide π -Systeme sind sicherlich nicht exakt orthogonal zueinander angeordnet, so daß zumindest in bestimmten Konformationen des vermutlich partiell flexiblen Phänomoleküls **8** eine teilweise Überlappung der beteiligten π -Orbitale nicht auszuschließen ist.

Die Massenspektren beider Phankohlenwasserstoffe **5** und **8** zeigen im Bereich höherer Massenzahlen neben den gut ausgebildeten Molekül-Ionen bei $m/e = 690$ bzw. 684 mit den zugehörigen Isotopenmustern kaum intensivere Signale. Erst unterhalb der den doppelt geladenen Molekül-Ionen (bzw. den Molekül-„hälften“) zuzuordnenden Linien ($m/e = 345$ bzw. 342) werden zahlreiche Fragmentpeaks hoher Intensität gefunden, was auf eine bevorzugte Spaltung der Atomgerüste in den CH_2CH_2 -Brückenbindungen hinweist⁴⁵⁾.

Für den Triphenylmethanophan-Kohlenwasserstoff **6** wurde statt des erwarteten linienarmen $^1\text{H-NMR}$ -Absorptionsmusters das in Abb. 2b dargestellte Spektrum beobachtet. Es zeigt bei tieferer Feldstärke zwei gut aufgelöste, fein aufgespaltene AB-Systeme gleicher Intensität, das eine im typischen Aromatenbereich ($\delta = 7.24$ ppm), das andere bei $\delta = 5.72$ ppm. Eine dritte Signalgruppe ist um $\delta = 2.82$ ppm neben einem offenbar von Methylwasserstoffatomen herrührenden Singulett ($\delta = 2.20$ ppm) zentriert (rel. Intensitäten 2 bzw. 1).

Ein symmetrischer Aufbau des Moleküls $\text{C}_{46}\text{H}_{42}$ aus zwei spiegelbildlich ausgerichteten Triphenylethan-Einheiten (Punktgruppe D_{3h}) ist aufgrund dieser spektroskopischen Befunde auszuschließen. Dagegen lassen sich die beobachteten Absorptionen zwanglos einordnen, wenn man eine starre propellerartige Fixierung beider Triphenylethan-Systeme mit gegeneinander versetzt angeordneten Arenringen annimmt (Abb. 3). In diesem Fall geraten jeweils zwei benachbarte Phenyl-Protonen (H_A und H_B) in den abschirmenden Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Kerns und absorbieren damit als AB-Muster bei typisch hoher Feldstärke (zentriert bei $\delta = 5.72$ ppm). Die Protonen H_K und H_L

⁴⁵⁾ Vgl. hierzu *M. Haenel* und *H. A. Staab*, Chem. Ber. **106**, 2203 (1973).

befinden sich hingegen außerhalb diatropher magnetischer Einflüsse, ihre Signale (zentriert um $\delta = 7.24$ ppm) liegen daher in dem für aromatische Protonen üblichen Bereich. Da die jeweils paarweise komplementären Benzolringe nicht in parallelen Ebenen liegen, sondern nach der Molekülperipherie hin aufeinanderzustreben, sollte die Abschirmung der „inneren“ Protonen H_A und damit die Hochfeldverschiebung der zugehörigen Resonanzsignale weniger stark ausgeprägt sein als bei den „äußeren“ Protonen H_B . Die feld-

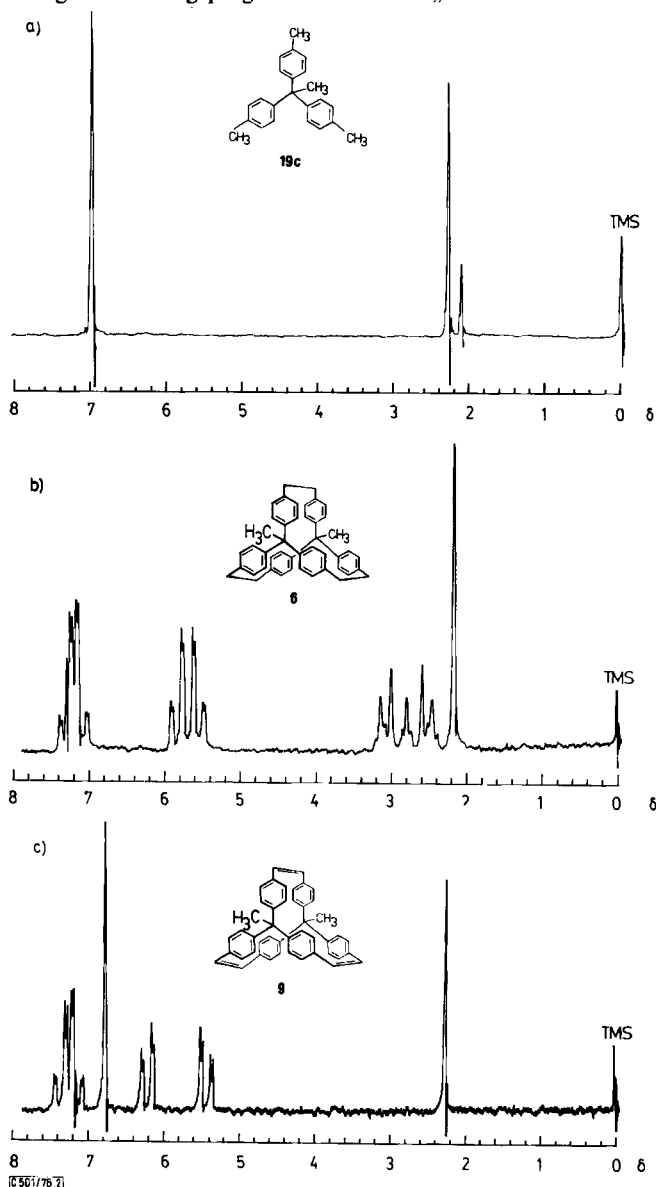


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **19c**, **6** und **9** (in CDCl_3)

höhere Seite des entsprechenden AB-Multipletts wird daher der H_B -Absorption zugeordnet, der feldtiefere Teil der H_A -Resonanz. Für die Differenz $\delta H_A - \delta H_B$ der chemischen Verschiebungen ergibt sich 0.25 ppm.

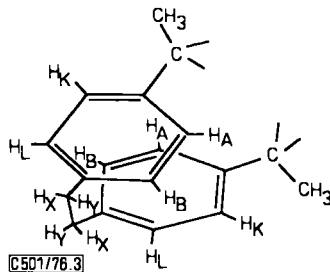


Abb. 3. Anordnung der Phenylringe im Phankohlenwasserstoff 6 (Ausschnitt)

Die spezifische Fixierung der Benzolringe bedingt neben der Ungleichwertigkeit der Protonen H_A und H_K bzw. H_B und H_L auch eine Nichtäquivalenz der Brückenwasserstoffatome H_X und H_Y , deren um $\delta = 2.82$ ppm zentrierte $^1\text{H-NMR}$ -Absorption ein AA'BB'-Aufspaltungsmuster zeigt.

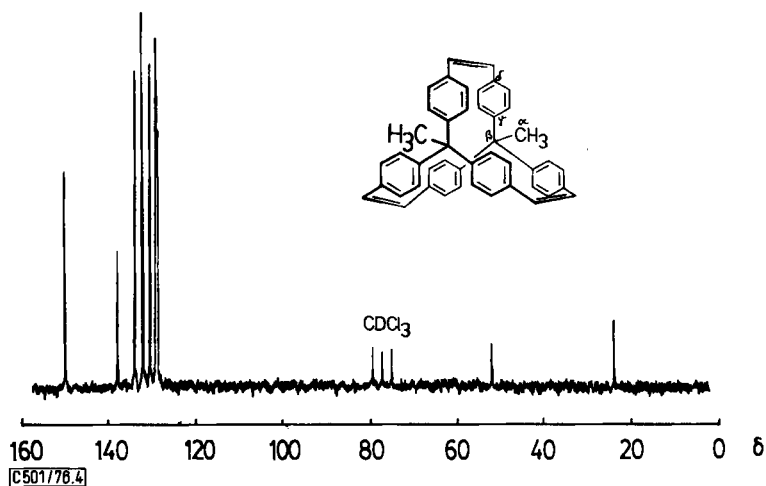
Aufgrund ganz analoger $^1\text{H-NMR}$ -Befunde (vgl. Abb. 2c) muß auch im Falle des Triolefins 9 eine fixierte Propellergeometrie angenommen werden: Wiederum findet man für die Aromatenprotonen zwei weit voneinander getrennte fein aufgespaltene AB-Multipletts (zentriert um $\delta = 7.29$ bzw. 5.84 ppm). Die für die Protonen H_A und H_B errechnete Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 0.76$ ppm ist gegenüber dem entsprechenden für das System 6 ermittelten Wert ($\Delta\delta = 0.25$ ppm) signifikant vergrößert. Dieser Effekt läßt sich leicht aus einem Vergleich der Geometrien beider Moleküle verstehen: Die Änderung des Hybridisierungszustandes der Brücken-C-Atome beim Übergang von 6 zu 9 ($\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$) hat eine Vergrößerung des Winkels zur Folge, den jeweils gegenüberliegende Benzolringe miteinander einschließen. Dies bedeutet aber, daß sich die anisotrope Abschirmung, der die Protonen H_A und H_B ausgesetzt sind, bei 9 in stärkerem Maße unterschiedlich auswirkt als bei dem insgesamt „flacheren“ Molekül 6.

Die äquivalenten olefinischen Protonen in 9 zeigen ein scharfes Singulett bei $\delta = 6.79$ ppm.

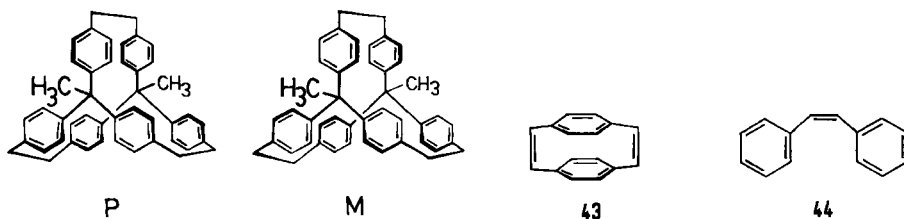
Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Triolefins 9 bestätigt die postulierte starre Fixierung des Atomgerüsts: Im protonenentkoppelten Spektrum (Abb. 4) werden 9 Signale entsprechend 9 Gruppen äquivalenter Kohlenstoffatome gefunden (für ein konformativ bewegliches Molekül wären 7 Linien zu erwarten). Die beiden wenig intensiven Absorptionen bei hoher Feldstärke sind den aliphatischen C-Atomen C_α bzw. C_β zuzuordnen, die feldtiefen Signale bei $\delta = 136.42$ und 148.20 ppm den quartären Ringatomen C_δ und C_γ .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6 (in $[\text{D}_5]$ Nitrobenzol) bleibt bis mindestens 175°C, das des Triolefins 9 (in CDBr_3) bis mindestens 130°C unverändert. Dies läßt auf eine hohe Konformationsstabilität beider Moleküle schließen⁴⁶⁾.

⁴⁶⁾ Eine im Sinne der NMR-Zeitskala rasche gegenseitige Umwandlung der beiden möglichen (enantiomeren) Propellerkonformationen bei höherer Temperatur sollte sich spektroskopisch durch Koaleszenz der beiden „aromatischen“ AB-Systeme zu einem AA'BB'-Multiplett zu erkennen geben. Bei 6 sollte außerdem an die Stelle des AA'BB'-Aufspaltungsmusters der Brückenprotonen ein Singulettsignal treten.

Abb. 4. ^{13}C -NMR-Spektrum des Triolefins **9** (in CDCl_3)

Aus den beschriebenen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden folgt, daß die Phankohlenwasserstoffe **6** und **9** starr fixierte Propellerstrukturen aufweisen. Die Molekülgerüste verfügen über jeweils eine drei- und drei zweizählige Symmetrieachsen und gehören damit der chiralen Punktgruppe D_3 an. Stabile Strukturen mit dieser Symmetrieeigenschaft sind in der organischen Chemie bisher erst in drei Fällen^{47–50}) bekannt geworden. Die Chiralitätszuordnung der Enantiomeren von **6** und **9** erfolgt nach den Regeln von *Cahn, Ingold* und *Prelog*⁵¹⁾. Danach weist **6a** P-, die Form **6b** M-Helicität auf.



Die ausgeprägt strukturierte UV-Bande des Phans **6** im 270-nm-Bereich (Abb. 5) stimmt in ihrer Form nahezu mit der der Referenzverbindung 1,1,1-Tris(4-methylphenyl)ethan (**19c**) überein, zeigt jedoch eine geringe, aber deutliche bathochrome Verschiebung von ca. 3 nm. Für die beiden kurzwelligen Schultern bei 233 und 228 nm werden Rotverschiebungen von je etwa 6 nm gefunden. Da wegen der großen Anzahl von Bindungen, auf die sich Molekülspannungsbeiträge verteilen können, eine signifikante Deformation

⁴⁷⁾ M. Farina, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 2097.

⁴⁸⁾ C. Morandi, E. Mantica, D. Botta, M. T. Gramagna und M. Farina, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1141.

⁴⁹⁾ R. K. Hill und D. W. Ladner, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 989.

⁵⁰⁾ Vgl. auch: G. Wittig und W. Schoch, *Liebigs Ann. Chem.* **749**, 38 (1971).

⁵¹⁾ R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966).

der Benzolringe in **6** kaum anzunehmen ist, sollten die beobachteten Effekte vor allem auf transanulare Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen gegenüberliegender Arenkerne zurückzuführen sein ⁵²⁾.

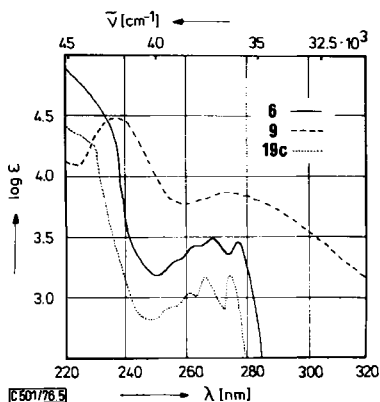


Abb. 5. Elektronenspektren der Verbindungen **6**, **9** und **19c** (in Cyclohexan); das Spektrum von **6** ist um +0.5 Ordinateneinheiten verschoben

Ein gegenüber **6** völlig andersartiges Spektrum zeigt das olefinisch verbrückte Phan **9** mit zwei breiten Banden bei $\lambda = 237$ ($\lg \epsilon = 4.50$) und 274 nm (3.87), die keine Strukturierung zeigen. **9** sollte bezüglich der Anordnung seiner chromophoren Gruppen eine Mittelstellung zwischen dem Parabenzenophan-1,9-dien (**43**) mit orthogonaler und *cis*-Stilben (**44**) mit annähernd ⁵⁵⁾ planarer Anordnung der π -Systeme einnehmen. Anders als beim *cis*-Stilben ist bei **43**, dessen UV-Spektrum gegenüber dem des [2.2]Parabenzenophans keine wesentlichen Unterschiede aufweist ⁵⁶⁾, eine Konjugationsbeziehung zwischen den aromatischen und den olefinischen π -Orbitalen ausgeschlossen.

Im Molekül **9** sollte aufgrund der pyramidenartigen Struktur der Triphenylethan-Einheiten zumindest eine teilweise Überlappung dieser Orbitale mit entsprechender Konsequenz für das UV-spektroskopische Verhalten möglich sein.

Die Massenspektren der Phankohlenwasserstoffe **6** und **9** zeigen in den oberen Bereichen neben den Molekülpeaks ($m/e = 594$ bzw. 588) lediglich noch Linien bei $m/e = 579$ und 564 (**6**) bzw. 573 und 558 (**9**) entsprechend der sukzessiven Abspaltung der beiden zentralen Methylgruppen. Die Signale $M^+ - \text{CH}_3$ übertreffen dabei in ihrer Intensität die Molekülionenpeaks (dies gilt insbesondere für **6**), während die Linien $M^+ - 2 \text{CH}_3$ wenig intensiv erscheinen. — Alle Versuche, das chirale Phansystem **6** durch Chromatographie an mit

⁵²⁾ Die beim Übergang von **19c** zu **6** verlängerte *p*-Alkylsubstitution dürfte kaum Ursache der beobachteten bathochromen Verschiebungen sein. Mit Sicherheit ist dies für die Absorptionen der um 270 nm zentrierten Bande auszuschließen: Die entsprechenden λ -Werte des Toluols liegen bei 249 , 256 , 262 und 269 nm ⁵³⁾, die des Ethylbenzols bei 248 , 255 , 261 und 268 nm ⁵⁴⁾ (jeweils in Hexan).

⁵³⁾ UV-Atlas organischer Verbindungen, Bd. II, Blatt D 2/1, Verlag Chemie/Butterworths, Weinheim-London 1966.

⁵⁴⁾ K. Ihaya, Bull. Soc. Chim. Jpn. **28**, 369 (1955).

⁵⁵⁾ H.-H. Perkampus, J. V. Knop und A. Knop, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 623 (1968).

⁵⁶⁾ K. C. Dewhirst und D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3115 (1958).

2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenoaminoxy)propionsäure ("TAPA", "Newmans Reagens")⁵⁷⁾ imprägniertem Kieselgel^{58, 59)} bzw. an „Cellulose-2¹/₂-acetat“⁶⁰⁾ (partiell) in die Enantiomeren zu spalten, blieben bisher erfolglos. Eine Ursache für das Scheitern der Trennversuche könnte in der geringen Komplexbildungstendenz des Kohlenwasserstoffs liegen, dessen elektronisch isolierte, verdrillt fixierte π -Systeme für eine wirksame Adduktbildung mit dem chiralen Hilfsreagens anscheinend ungeeignet sind⁶¹⁾.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Kofler-Mikroheiztisch bzw. Kupferblock, unkorrigiert. – Elementaranalysen: Analytische Abteilungen der Institute für Organische und Anorganische Chemie der Universität Würzburg sowie Mikroanalytische Laboratorien I. Beetz, 864 Kronach und A. Bernhardt, 8161 Elbach. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 bzw. Bruker HFX 90, bei erhöhter Temperatur Varian-A-60 und Perkin-Elmer EM 390. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 60 (Radiofrequenz 15.08 MHz). – IR-Spektren: Beckman IR 33. – UV-Spektren: Cary-17-Spektrometer. – Massenspektren: Varian MAT SM1-BH und Varian MAT 711.

1,3,5-Tris(4-methylphenyl)benzol (16a: in Anlehnung an Wirth, Kern und Schmitz⁶²⁾): In eine Lösung von 100 g (0.75 mol) 4-Methylacetophenon und 133 g (0.90 mol) Triethyl-orthoformat in 350 ml CHCl₃ leitet man bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff ein. Die dunkelrote Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Der nach dem Eindampfen verbleibende fast schwarze Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 40–45 g (46–52%) Kristallschuppen vom Schmp. 172–173°C (Lit.⁶³⁾: 170–171°C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 2.17 (s, CH₃), 7.38 (AA'BB'-Multipllett, *p*-Phenylen), 7.70 ppm (s, *sym*-trisubstituierter Kern).

1,3,5-Tris[4-(brommethyl)phenyl]benzol (16b): 34.8 g (0.10 mol) 16a in 400 ml trockenem CCl₄ werden mit 56.0 g (315 mmol, 5% Überschuß) *N*-Bromsuccinimid sowie 0.10 g Dibenzoylperoxid unter Rühren und Belichten mit einer 200-W-Lampe zum Sieden erhitzt. Nach ca. 15 min ist das Bromierungsreagens praktisch vollständig verbraucht. Man belichtet noch weitere 15 min unter Rückfluß, saugt heiß vom gebildeten Succinimid ab und wäscht mehrmals mit siedendem CCl₄ nach. Filtrat und Waschflüssigkeit werden zur Trockene gebracht, der Rückstand wird unter Erwärmen in 300 ml CHCl₃ gelöst. Man schüttelt mit wäbr. NaHCO₃-Lösung, trocknet (Na₂SO₄) und dampft ein: 16–18 g (27–31%) gelbstichige Nadeln vom Schmp. 189–193°C. Zur Analyse wurde mehrmals aus Ethylacetat umkristallisiert. Schmp. 196–197°C. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 4.55 (s, CH₂), 7.39–7.65 (m, *p*-Phenylen), 7.72 ppm (s, 1,3,5-trisubstituierter Ring). C₂₇H₂₁Br₃ (585.2) Ber. C 55.41 H 3.62 Gef. C 55.61 H 3.40 Molmasse 582 (⁷⁹Br, MS)

1,3,5-Tris[4-(mercaptomethyl)phenyl]benzol (16c; in Anlehnung an Lit.⁹⁾): Man läßt 7.00 g (12.0 mmol) 16b und 3.00 g (39.4 mmol) Thioharnstoff in 80 ml Dimethylsulfoxid 6 h bei Raumtemp. rühren, gießt anschließend in eine auf 0°C gekühlte Lösung von 20.0 g (0.50 mol) NaOH in 200 ml Wasser, läßt weitere 30 min rühren und säuert unter Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad mit halbkonz. Salzsäure an, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Temp. nicht über 10°C ansteigt. Der

⁵⁷⁾ M. S. Newman und W. B. Lutz, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2469 (1956).

⁵⁸⁾ L. H. Klemm und D. Reed, J. Chromatogr. **3**, 364 (1960).

⁵⁹⁾ L. H. Klemm, K. B. Desai und J. R. Spooner jr., J. Chromatogr. **14**, 300 (1964).

⁶⁰⁾ ^{60a)} A. Lüttringhaus und K. C. Peters, Angew. Chem. **78**, 603 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 593 (1966). – ^{60b)} A. Lüttringhaus, U. Hess und H. J. Rosenbaum, Z. Naturforsch., Teil **B** **22**, 1296 (1967). – ^{60c)} H. J. Rosenbaum, Dissertation, Univ. Freiburg/Br. 1968.

⁶¹⁾ Vgl. hierzu auch: H. A. Staab, E. Wehinger und W. Thorwart, Chem. Ber. **105**, 2290 (1972).

⁶²⁾ H. O. Wirth, W. Kern und E. Schmitz, Makromol. Chem. **68**, 69 (1963).

⁶³⁾ J. R. Sampey, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1953 (1940).

entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 4.80 g (90%). Chromatographie an neutralem Al_2O_3 mit Chloroform, Lösen des erhaltenen Materials in heißem Chloroform und Versetzen der Lösung mit wenig Ethanol liefert nach längerem Aufbewahren in der Kälte 2.61 g (49%) farblose Nadeln vom Schmp. 163–165 °C. — 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): δ = 1.77 (t, J = 8 Hz, SH), 3.75 (d, J = 8 Hz, CH_2), 7.30–7.70 (m, *p*-Phenylenringe), 7.70 ppm (s, 1,3,5-substituierter Ring).

$C_{27}H_{34}S_3$ (444.7) Ber. C 72.92 H 5.45 S 21.63

Gef. C 73.20 H 5.75 S 21.66 Molmasse 444 (MS)

1,3,5-Tris[4-(methylthiomethyl)phenyl]benzol (16d): Die siedende Lösung von 0.60 g (15.0 mmol) NaOH in 300 ml Ethanol wird mit 2.20 g (4.95 mmol) feingepulvertem Trithiol **16c** versetzt. Hierauf tropft man unter Rühren und Rückflußkochen während 5 min eine Lösung von 2.00 g (15.9 mmol) Dimethylsulfat in 20 ml Ethanol zu, läßt noch 1 h sieden und saugt heiß ab. Das Filtrat wird auf ca. 200 ml eingengt und einige h in der Kälte aufbewahrt: 1.56 g (65%) farblose Nadeln vom Schmp. 111–112 °C (aus Ethanol). — 1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS): δ = 2.03 (s, CH_3), 3.73 (s, CH_2), 7.52 (AA'BB'-Multiplet, *p*-Phenylen), 7.73 ppm (s, trisubstituierter Kern).

$C_{30}H_{30}S_3$ (486.8) Ber. C 74.02 H 6.23 Gef. C 74.25 H 6.43 Molmasse 486 (MS)

2,23,50-Trihia[3.3.3](4,4'4'')-1,3,5-triphenylbenzenophan (1a)

a) Die Lösungen von 5.00 g (8.54 mmol) **16b** in 250 ml Benzol, 3.80 g (8.54 mmol) **16c** in 250 ml DMF und 1.03 g (25.8 mmol) NaOH in 250 ml Ethanol werden unter Anwendung einer Dreikomponenten-Verdünnungsprinzipapparat^{2a)} aus drei Feindsiertrichtern während 8 h simultan in ein siedendes, kräftig gerührtes Gemisch aus 750 ml Benzol und 750 ml Ethanol getropft. Anschließend läßt man noch 1 h kochen, zieht dann zweimal mit je 200 ml heißem $CHCl_3$ aus und chromatographiert die eingengten Extrakte an neutralem Al_2O_3 (Elutionsmittel $CHCl_3$): 2.08 g (31%) farbloses Produkt; Schmp. >450 °C (aus $CHCl_3$ /Ethanol). — 1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS): δ = 3.90 (s, CH_2), 7.04 (s, *p*-Phenylen), 7.36 ppm (s, trisubstituierter Kern).

$C_{54}H_{42}S_3$ (787.1) Ber. C 82.40 H 5.38 S 12.22

Gef. C 82.50 H 5.61 S 12.13 Molmasse 786 (MS)

b) Die Lösungen von 6.00 g (10.3 mmol) **16b** in 250 ml Benzol und 3.69 g (15.4 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat in 100 ml Wasser/150 ml Ethanol werden unter Anwendung einer 2C-VP-Apparat miteinander umgesetzt (Solvens: 750 ml Benzol/750 ml Ethanol; Zutropfdauer 10 h). Aufarbeitung wie vorstehend (Chromatographie jedoch an basischem statt neutralem Al_2O_3) lieferte 0.35 g (8.6%) **1a**.

2,n-1,n+20,2n+17,2n+44,3n+41-Hexathia[n.n.n](4,4',4'')-1,3,5-triphenylbenzenophane (4b bis e): Die Lösungen von 5.85 g (10.0 mmol) **16b** in 250 ml Benzol und jeweils 15.0 mmol 1, ω -Alkandithiol/1.20 g (30 mmol) NaOH in 250 ml entgastem Ethanol werden unter Verwendung einer 2C-VP-Apparat simultan in ein siedendes, gut gerührtes Gemisch aus 750 ml Benzol und 750 ml Ethanol getropft (Dauer 6–8 h). Nach weiterem ca. 1stdg. Rückflußkochen arbeitet man wie oben auf. Zur Chromatographie wird basisches Al_2O_3 verwendet (Elutionsmittel $CHCl_3$). Ausbeuten, Zers.-Punkte und Analysen sind in Tab. 2, Protonenresonanzen in Tab. 1 zusammengestellt.

Das Löslichkeitsverhalten der farblosen Hexathiaphane **4** ist durch eine extrem niedrige Lösungsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Die nach der Chromatographie anfallenden Eluate hinterlassen beim Eindampfen schwach gelbe bis farblose, noch unreine Produkte von schaumartig amorpher Beschaffenheit, die sich in diesem Zustand gut in Chloroform lösen. Nach der Umkristallisierung gehen die jetzt mikrokristallinen Verbindungen nur noch nach längerem Kochen in großem Chloroform-Überschuß in Lösung, in anderen Medien sind sie praktisch unlöslich. Aus diesem Grund konnte auch eine osmometrische Molmassenbestimmung nicht vorgenommen werden.

Tab. 2. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und analytische Daten der Phane 4b–e

Nr.	Summenformel (Molmasse)	% Ausb.	Zers.-P. (°C)	Analyse		
				C	H	S
4b	C ₆₀ H ₅₄ S ₆ (967.5)	4.1	ca. 280	Ber. 74.49 Gef. 74.17	5.63 5.84	19.89 19.79
4c	C ₆₃ H ₆₀ S ₆ (1009.6)	5.0	ca. 280	Ber. 74.95 Gef. 75.32	5.99 5.67	19.06 18.87
4d	C ₆₆ H ₆₆ S ₆ (1051.6)	4.8	ca. 280	Ber. 75.38 Gef. 75.50	6.33 6.56	18.29 18.51
4e	C ₆₉ H ₇₂ S ₆ (1093.7)	4.7	ca. 270	Ber. 75.78 Gef. 75.46	6.64 6.87	17.59 17.49

4c aus 16c und 1,3-Dibrompropan: Die Lösungen von 4.00 g (9.00 mmol) 16c in 250 ml DMF, 2.73 g (13.5 mmol) 1,3-Dibrompropan in 250 ml Benzol und 1.12 g (28.0 mmol) NaOH in 250 ml Ethanol wurden unter Verwendung einer 3C-VP-Apparatur wie üblich miteinander umgesetzt (Medium: 750 ml Benzol/750 ml Ethanol; Zutropfdauer 8 h). Aufarbeitung wie vorstehend. Ausb. 114 mg (2.5%) 4c.

Tris(4-methylphenyl)methanol (19a): Zu einer aus 239 g (1.40 mol) 4-Bromtoluol, 33.6 g (1.38 mol) Mg-Spänen und 500 ml trockenem Ether bereiteten Grignard-Lösung werden unter Rühren 100 g (0.61 mol) 4-Methylbenzoesäure-ethylester in 200 ml trockenem Benzol so getropft, daß die Lösung siedet. Man kocht noch 1.5 h und gießt das erkaltete Reaktionsgemisch auf 1.5 kg Eis/50 ml konz. Schwefelsäure. Die wäbr. Phase wird zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Entsäuern mit NaHCO₃-Lösung und Trocknen (Na₂SO₄) werden die vereinigten organischen Phasen eingedampft. Man erhält ein gelbbraunes Öl, das in der Kälte langsam kristallisiert. Umkristallisation aus Petrolether (50–70°C) liefert 98 g bräunliches kristallines Produkt. Aus der Mutterlauge können weitere 26 g gewonnen werden. Gesamtausb. 124 g (67%), Schmp. 92–94°C (Lit.¹³⁾: 94°C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 2.30 (s, CH₃), 2.67 (s, OH), 7.10 ppm (s, Aryl-H). – IR (KBr): 3240 cm⁻¹.

Chlortris(4-methylphenyl)methan (19b; Synthese analog Lit.¹³⁾): In eine Suspension aus 120 g (0.40 mol) 19a und 50.0 g (0.45 mol) feingepulvertem wasserfreien Calciumchlorid in 500 ml trockenem Benzol wird unter Rühren in kräftigem Strom bis zur Sättigung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Stehenlassen über Nacht saugt man ab und kocht den Filtrückstand zweimal mit je 250 ml Benzol aus. Eindampfen der vereinigten Filtrate und Umkristallisieren der erhaltenen Kristallmasse aus Ethylacetat unter Zusatz einiger ml Acetylchlorid liefert 101 g gelbes grobkristallines Produkt. Aus der Mutterlauge können weitere 9 g gewonnen werden. Gesamtausb. 110 g (86%), Schmp. 165–170°C, aus Ethylacetat/Acetylchlorid fast farblose Blättchen vom Schmp. 171–173°C (Lit.¹³⁾: 171–172°C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 2.33 (s, CH₃), 7.10 ppm (s, Aryl-H).

Zur Ausbeutesteigerung erwies es sich als günstig, auf die Reinisolierung des eingesetzten Edukts 19a zu verzichten. Man engt die anfallende benzolische Lösung des Alkohols auf ca. 700 ml ein, versetzt mit Calciumchlorid und leitet wie beschrieben Chlorwasserstoff ein. Die Ausb. an 19b beträgt dann 154 g (79%, bezogen auf eingesetzten 4-Methylbenzoesäure-ethylester).

1,1,1-Tris(4-methylphenyl)ethan (19c): Zu einer aus 88.0 g (0.62 mol) Methyljodid, 14.6 g (0.60 mol) Magnesiumspänen und 250 ml Ether bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren und Heizen eine Lösung von 100 g (0.31 mol) 19b in 600 ml trockenem Benzol fließen. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 h unter Rückfluß gehalten, dann abgekühlt (Eisbad) und vorsichtig mit 300 g

Eis versetzt (Ausscheidung von Iod, starke Gasentwicklung!). Anschließend wird mit 25 ml konz. Salzsäure angesäuert. Man schüttelt die organische Schicht mit wäbr. Natriumdisulfid-Lösung aus. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Abdestillieren des Solvens erhält man eine braune Kristallmasse, die aus Ethylacetat umkristallisiert wird. Ausb. 78 g (84%), Schmp. 162–167°C. Erneutes Umkristallisieren aus Ethylacetat ergibt farblose Blättchen vom Schmp. 168–170°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.10$ (s, 1 CH_3), 2.27 (s, 3 CH_3), 7.00 ppm (s, Aryl-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ (300.5) Ber. C 91.92 H 8.07 Gef. C 92.30 H 8.09 Molmasse 300 (MS)

1,1,1-Tris[4-(brommethyl)phenyl]ethan (20a): Ein Gemisch aus 60.0 g (0.20 mol) **19c**, 117 g (0.66 mol) *N*-Bromsuccinimid, 0.1 g Dibenzoylperoxid oder Azodiisobutyronitril und 750 ml trockenem CCl_4 wird unter Rühren und Belichten mit einer 200-W-Glühbirne erhitzt. Nach Einsetzen der heftig verlaufenden Reaktion kocht man unter Fortsetzen der Belichtung noch 30 min. Vom entstandenen Succinimid wird heiß abgesaugt. Nach Abdampfen des Solvens und Aufnehmen des festen Rückstandes in 500 ml warmem Chloroform wäscht man mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung, trocknet (Na_2SO_4), dampft ein und bewahrt einige h i. Vak. auf. Anschließend wird zweimal aus Ethylacetat umkristallisiert: 40–43 g farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 185–191°C. Eindampfen der Mutterlauge auf das halbe Volumen und zweimaliges Umkristallisieren des in der Kälte gebildeten Niederschlags ergibt weitere 12–13 g Produkt. Gesamtausb. 52–56 g (38–42%). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Ethylacetat Schmp. 199–200°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.15$ (s, CH_3), 4.52 (s, CH_2), 7.20 ppm (AA'BB'-Multiplett, Aryl-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{Br}_3$ (537.2) Ber. C 51.42 H 3.95 Gef. C 51.31 H 4.06 Molmasse 534 (^{79}Br , MS)

1,1,1-Tris[4-(mercaptomethyl)phenyl]ethan (20b): Eine Lösung von 12.0 g (22.3 mmol) **20a** und 6.00 g (78.8 mmol) Thioharnstoff in 200 ml Dimethylsulfoxid wird 6 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend gießt man in 250 ml 0°C kalte 10proz. Natronlauge, läßt 30 min bei Raumtemp. rühren und kühlt sodann im Eis/Kochsalz-Bad. Sobald das Reaktionsgemisch eine Temp. von –5°C erreicht hat, wird vorsichtig mit konz. Salzsäure angesäuert (Temp. < 10°C). Das ausgefallene farblose Produkt wird sofort abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Man nimmt mit CH_2Cl_2 auf und filtriert über eine kurze Al_2O_3 -Säule von ungelöst gebliebenen Rückständen ab. Das nach Eindampfen des Filtrats verbleibende gelbe Öl wird zur Befreiung von Lösungsmittelresten mehrere h im Hochvak. aufbewahrt. Ausb. 8.1–8.5 g (92–96%) honigartiges, halbkristallines Material, das nicht zur vollständigen Kristallisation gebracht werden konnte. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.70$ (t, $J = 7$ Hz, SH), 2.12 (s, CH_3), 3.66 (d, $J = 7$ Hz, CH_2), 7.07 ppm (AA'BB'-Multiplett, Aryl-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{S}_3$ (396.7) Ber. S 24.25 Gef. S 24.60 Molmasse 396 (MS)

1,1,1-Tris[4-(methylthiomethyl)phenyl]ethan (20c): Zur Lösung von ca. 5.0 g (0.10 mol) Methanthiol⁶⁴⁾ in ethanolischer Natriumethanolat-Lösung (200 ml absol. Ethanol/2.30 g = 0.10 mol Na) fügt man 5.00 g (9.31 mmol) **20a** und hält 3 h unter Rückfluß. Anschließend gießt man auf Wasser, extrahiert mit Benzol, trocknet die organische Phase über Na_2SO_4 und dampft ein. Das verbleibende gelbe Öl kristallisiert nach Zusatz von wenig Petrolether (50–70°C) in der Kälte. Nach Chromatographie an basischem Al_2O_3 mit Benzol/Chloroform (2:1) 2.50 g (61%) Öl, das langsam zu farblosen Nadeln erstarrt, Schmp. 96–99°C (Ethanol). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.98$ (s, SCH_3), 2.12 (s, CCH_3), 3.63 (s, CH_2), 7.08 ppm (AA'BB'-Multiplett, Aryl-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{S}_3$ (438.7) Ber. C 71.18 H 6.91 Gef. C 71.30 H 6.65 Molmasse 438 (MS)

10,26-Dimethyl-2,18,40-trithia[3.3.3](4,4',4'')-triphenylmethanophan (2a)

a) Die Lösungen von 6.00 g (11.2 mmol) **20a** in 250 ml Benzol, 4.44 g (11.2 mmol) **20b** in 250 ml Dimethylformamid und 1.40 g (35.0 mmol) NaOH in 250 ml Ethanol werden unter Anwendung

⁶⁴⁾ E. Arndt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2236 (1921).

einer 3C-VP-Apparatur aus drei Feindosiertrichtern während 8 h simultan in ein siedendes, gut gerührtes Gemisch aus 750 ml Benzol und 750 ml Ethanol eingetropt. Anschließend läßt man noch 1 h sieden und arbeitet wie üblich auf. Chromatographie des Chloroform-Extraktes an basischem Al_2O_3 mit Chloroform liefert 0.53–0.70 g (6.9–9.0%) farbloses kristallines Produkt. Schmp. $>410^\circ\text{C}$ ($\text{CHCl}_3/\text{Ethanol}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.03$ (s, CH_3), 3.82 (s, CH_2), 6.75 ppm (AA'BB'-Multiplett, Aryl-H).

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{S}_3$ (691.1) Ber. C 79.94 H 6.14 Gef. C 80.34 H 5.92 Molmasse 690 (MS)

b) 10.0 g (18.6 mmol) **20a** in 250 ml THF und 6.71 g (27.9 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat in 250 ml Wasser werden unter Anwendung einer 2C-VP-Apparatur simultan in ein siedendes Gemisch aus 750 ml Ethanol und 750 ml THF getropft (Dauer ca. 8 h). Anschließend läßt man noch 2 h sieden, dampft ein und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 264 mg (4.1%) **2a**.

31-Methyl-2,23,45-trithia[3.3.3](4,4',4'')-1,3,5-triphenylbenzeno(4,4',4'')triphenylmethanophan (3a): Die Lösungen von 6.00 g (10.3 mmol) **16b** in 250 ml Benzol, 4.09 g (10.3 mmol) **20b** in 250 ml Dimethylformamid und 1.40 g (35.0 mmol) NaOH in 250 ml Ethanol werden unter Verwendung einer 3C-VP-Apparatur miteinander umgesetzt (Solvens: 750 ml Benzol/750 ml Ethanol; Zutropfdauer 9–12 h). Nach beendetem Zutropfen läßt man noch 1 h sieden und arbeitet wie üblich auf. Chromatographie des Rohproduktes an basischem Al_2O_3 mit CHCl_3 liefert 0.38–0.56 g (5.0–7.4%) farblose Kristalle, Schmp. $>400^\circ\text{C}$ (aus $\text{CHCl}_3/\text{Ethanol}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.68$ (s, CH_3), 3.40 (s, CH_2), 3.95 (s, CH_2), 6.36 (AA'BB'-Multiplett, 12 Aryl-H), 7.44 (s, 12 Aryl-H), 7.69 (s, 3 Aryl-H).

$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{S}_3$ (739.1) Ber. C 81.25 H 5.74 Gef. C 80.86 H 5.45 Molmasse 738 (MS)

1,3,5-Tris(3,5-dimethylphenyl)benzol (36): In eine Lösung von 45.0 g (0.30 mol) 3,5-Dimethylacetophenon⁶⁵⁾ und 55.0 g (0.37 mol) Triethyl-orthoformat in 100 ml CHCl_3 wird bis zur Sättigung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 12 stdg. Stehenlassen des dunkelroten Reaktionsgemisches dampft man zur Trockene ein und kristallisiert den fast schwarzen Rückstand aus CH_2Cl_2 um. Ausb. 8.1 g (21%) gelbes Produkt. Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 286 bis 287°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.40$ (s, CH_3), 7.05 (breites s, zentraler Benzolring), 7.35 ppm (breites s, restliche Aryl-H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}$ (390.6) Ber. C 92.24 H 7.76 Gef. C 92.01 H 7.46 Molmasse 390 (MS)

2,11,20-Trithia[3.3.3](1,3,5)benzenophan(17): 6.00 g (16.8 mmol) 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol⁶⁶⁾ in 250 ml Benzol und 3.64 g (16.8 mmol) 1,3,5-Tris(mercaptomethyl)benzol³³⁾/2.00 g (50.0 mmol) NaOH in 250 ml Ethanol werden unter Anwendung einer 2C-VP-Apparatur miteinander umgesetzt (Solvens: 750 ml Benzol/750 ml Ethanol; Zutropfdauer 8 h). Der beim Eindampfen des Reaktionsgemisches erhaltene Rückstand wird mit 200 ml Wasser ausgekocht, abgetrennt, über P_4O_{10} getrocknet und mit CHCl_3 heiß extrahiert. Der auf ca. 10 ml eingeeengte Extrakt wird an neutralem Al_2O_3 mit CHCl_3 chromatographiert. Umkristallisation aus Benzol/Ethanol liefert 2.16 g (39%) farblose Nadeln vom Schmp. 252–255°C (Lit.³³⁾ 250–251°C).

2,23,50-Trithia[3.3.3](4,4',4'')-1,3,5-triphenylbenzenophan-S,S',S'',S'''-hexoxid (1b): Eine Lösung von 0.30 g (0.38 mmol) **1a** in 100 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.35 g (2.03 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure 15 h bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete farblose Niederschlag wird abgetrennt und mit CH_2Cl_2 sorgfältig gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird die in allen geprüften Solventien praktisch unlösliche Verbindung mit CHCl_3 ausgekocht. Ausb. 0.29 g (89%), Schmp. $>450^\circ\text{C}$. –

⁶⁵⁾ S. F. Birch, R. A. Dean, F. A. Fidler und R. A. Lowry, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1362 (1949).

⁶⁶⁾ F. Vögtle, M. Zuber und R. G. Lichtenhaler, Chem. Ber. **106**, 717 (1973).

IR (KBr): 1300, 1100 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 882 (\text{M}^+)$, 818 ($\text{M}^+ - \text{SO}_2$), 757 ($\text{M}^+ - 2 \text{SO}_2$), 690 ($\text{M}^+ - 3 \text{SO}_2$).

$\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{S}_3\text{O}_6$ (883.1) Ber. S 10.89 Gef. S 11.05

2,23,50-Trimethyl-2,23,50-trithionia[3.3.3](4,4',4'')-1,3,5-triphenylbenzenophan-tris(floursulfonat) (1c): 2.00 g (2.54 mmol) 1a in 250 ml trockenem CH_2Cl_2 versetzt man mit 0.91 g (8.00 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester und läßt 12 h bei Raumtemp. rühren. Der entstandene farblose Niederschlag wird abgesaugt, zweimal mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet: 2.75 g (96%) farbloses Pulver, nicht unzerstört umkristallisierbar aus Wasser, Methanol, Ethanol, Aceton und Gemischen aus diesen Solventien. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO/TMS): $\delta = 3.45, 3.20$ (breite s, SCH_3), 4.95 (breites s, CH_2), 6.95–8.00 ppm (unvollständig aufgelöstes m, Aryl-H).

Tris(methylthio)[2.2.2](4,4',4'')-1,3,5-triphenylbenzenophan (37; Isomeregemisch): Eine Suspension von 1.45 g (1.28 mmol) 1c in 150 ml trockenem THF wird mit 15 ml einer Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol (entsprechend 12.9 mmol Base) versetzt. Man läßt 5 h bei Raumtemp. rühren, wobei das Sulfoniumsalz fast vollständig in Lösung geht. Nach Ansäuern mit 2 N HCl fügt man 60 ml Wasser zu und extrahiert mit 50 ml Benzol. Die organische Phase wird mit NaHCO_3 -Lösung entsäuert, kurz über MgSO_4 getrocknet und anschließend zur Trockene eingedampft. Den erhaltenen gelben Festkörper chromatographiert man an einer mit neutralem Al_2O_3 /absol. Cyclohexan beschickten Säule (Elutionsmittel absol. Benzol/Cyclohexan 2:1). Ausb. 0.51–0.65 g (49–61%) farbloses Produkt, das ab ca. 50°C unscharf zu schmelzen beginnt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /TMS): $\delta = 2.18$ (s, SCH_3), 2.63 (s, SCH_3), 2.40–4.70 (m, Aryl-CH und Aryl- CH_2), 6.20–7.62 ppm (m, Aryl-H). – MS (70 eV): $m/e = 828 (\text{M}^+)$, 781, 734, 687 ($\text{M}^+ - n \text{SCH}_3$).

$\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{S}_3$ (829.2) Ber. S 11.60 Gef. S 12.05 Molmasse 828 (MS)

Tris(dimethylsulfonio)[2.2.2](4,4',4'')-1,3,5-triphenylbenzenophan-tris(floursulfonat) (38; Isomeregemisch): Die Lösung von 1.45 g (1.75 mmol) 37 in 70 ml trockenem CH_2Cl_2 wird mit 0.65 g (5.70 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester 10 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 1.80–2.00 g (88–98%) farbloses amorphes Pulver, nicht umkristallisierbar aus Wasser, Methanol, Aceton u. a. Solventien. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO/TMS): $\delta = 3.22$ (verbreitertes s, SCH_3), 3.40 (breites s, SCH_3), 4.40–5.50 (m, Aryl-CH, Aryl- CH_2), 6.60–7.80 ppm (m, Aryl-H).

[2.2.2](4,4',4'')-1,3,5-Triphenylbenzenophan-1,21,47-trien (8): 1.50 g (1.28 mmol) 38 werden unter N_2 in 150 ml trockenem THF suspendiert. Das im Eis/Kochsalz-Bad auf -5°C abgekühlte Gemisch wird mit 15 ml Kalium-*tert*-butylat/*tert*-Butylalkohol (entsprechend 14.0 mmol Base) versetzt. Nach Entfernen des Kältebades läßt man 4 h rühren, säuert die fast klare gelbgrüne Lösung mit 2 N HCl an, versetzt mit 70 ml Wasser und schüttelt mit 70 ml Benzol aus. Die über Na_2SO_4 getrocknete organische Phase wird i. Vak. zur Trockene gebracht. Chromatographie des erhaltenen Feststoffs an neutralem Al_2O_3 mit absol. Cyclohexan/absol. Benzol (2:1) liefert ein farbloses, schwach nach Dimethylsulfid riechendes Produkt. Man nimmt mit wenig CHCl_3 auf, versetzt in der Siedehitze mit Ethanol bis zur Trübung und läßt in der Kälte mehrere Tage kristallisieren. Farblose derbe Spieße, die beim Trocknen innerhalb kurzer Zeit zu 0.19–0.24 g (22–27%) farblosem Pulver verwittern. Schmp. $>400^\circ\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 /TMS): $\delta_{\text{A}} = 6.77$, $\delta_{\text{B}} = 7.02$ (AA'BB'-Multiplett⁶⁷⁾, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, *p*-Phenylen), 7.10 (s, olef. H), 7.27 ppm (s, sym-trisubstituierte Kerne). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 269 (5.05), 293 nm (sh, 4.50). – IR (KBr): 1500, 1590 cm^{-1} .

$\text{C}_{54}\text{H}_{36}$ (684.9) Ber. C 94.69 H 5.31 Gef. C 95.10 H 5.21 Molmasse 684 (MS)

[2.2.2](4,4',4'')-1,3,5-Triphenylbenzenophan (5): 100 mg (0.15 mmol) 8 werden in 20 ml Dioxan/20 ml Ethylacetat bei Raumtemp. unter Normaldruck in Gegenwart von Palladium (10%/

⁶⁷⁾ Vereinfachend als AB-System ausgewertet.

Aktivkohle hydriert. Nach 5 h wird die Reaktion abgebrochen (aufgenommene Wasserstoffmenge ca. 9 ml, ber. 9.8 ml). Man filtriert über eine kurze mit Al_2O_3 beschickte Säule. Nach Eindampfen zur Trockene aus Benzol 82.7 mg (80%) farblose Nadeln, Schmp. $>400^\circ\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.95$ (s, CH_2), $\delta_{\text{A}} = 6.65$, $\delta_{\text{B}} = 6.95$ (AA'BB'-Multipllett⁶⁷), $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, *p*-Phenylen), 7.17 ppm (s, *sym*-trisubstituierte Benzolkerne). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 261 (5.09), 285 nm (sh, 4.53).

$\text{C}_{54}\text{H}_{42}$ Ber. 690.3286 Gef. 690.3285

2,10,18,26,40-Pentamethyl-2,18,40-trithionia[3.3.3](4,4',4'')-triphenylmethanophan-tris(floursulfonat) (2c): Eine Lösung von 1.00 g (1.45 mmol) Trithiaphan **2a** in 100 ml trockenem CH_2Cl_2 wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 0.57 g (5.00 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. erhält man 1.45–1.47 g (97–98%) farbloses Pulver.

9,24-Dimethyl-tris(methylthio)[2.2.2](4,4',4'')triphenylmethanophan (39; Isomerengemisch): 1.40 g (1.36 mmol) Tris-Sulfoniumsalz **2c** werden in 150 ml absol. THF suspendiert. Man versetzt unter N_2 mit 18 ml einer Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol (14 mmol Base) und läßt 3 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend wird die gelblichgrüne Lösung mit 2 N HCl angesäuert, mit 80 ml Wasser versetzt und mit 60 ml Benzol ausgeschüttelt. Die organische Phase wird entsäuert (wäßr. NaHCO_3 -Lösung), über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der erhaltene gelbgefärbte Rückstand wird rasch an neutralem Al_2O_3 chromatographiert (Elutionsmittel: absol. Benzol/Cyclohexan 2:1). Ausb. 0.65–0.77 g (65–77%) farbloses Pulver, das ab ca. 70°C über einen weiten Bereich schmilzt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.02$ (s, SCH_3), 2.05 (s, SCH_3), 2.25 (s, CCH_3), 2.30–4.45 (m, Aryl-CH, Aryl- CH_2), 5.40–6.05 (m, Aryl-H), 6.23–6.75 (m, Aryl-H), 7.00–7.60 ppm (m, Aryl-H). – MS (70 eV): $m/e = 732$ (M^+), 717 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 685 ($\text{M}^+ - \text{SCH}_3$).

$\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{S}_3$ (733.1) Ber. S 13.12 Gef. S 13.19 Molmasse 732 (MS)

9,24-Dimethyl[2.2.2](4,4',4'')triphenylmethanophan (6)

a) Aus **39**: Eine Lösung von 0.30 g (0.41 mmol) des Isomerengemisches **39** in 40 ml Ethanol/15 ml Benzol wird mit ca. 3 g frisch vorbereitetem Raney-Nickel 1 h gekocht. Man filtriert über Al_2O_3 und dampft ein. Umkristallisation des festen Rückstandes aus Benzol/Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$) liefert 90 mg (37%) farblose Nadeln, Schmp. $>350^\circ\text{C}$ (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.20$ (s, CH_3), 2.82 (AA'BB'-Multipllett, CH_2CH_2), $\delta_{\text{A}} = 5.59$, $\delta_{\text{B}} = 5.84$ (AB-Multipllett, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Aryl-H), $\delta_{\text{K}} = 7.16$, $\delta_{\text{L}} = 7.31$ (AB-Multipllett, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Aryl-H). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 229 (sh, ca. 4.7), 233 (sh, 4.27), 256.5 (sh, 3.05), 263 (3.18), 268.5 (3.25), 277 nm (3.21). – IR (KBr): 2920, 1500, 810 cm^{-1} .

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}$ Ber. 594.3286 Gef. 594.3281

b) *Durch katalytische Hydrierung des Triolefins 9*: 80.0 mg (0.14 mmol) **9** werden in 15 ml Dioxan/15 ml Ethanol mit Palladium (10%)/Aktivkohle bei Raumtemperatur unter Normaldruck hydriert. Nach 3 h wird die Reaktion abgebrochen (aufgenommene Wasserstoffmenge 8.5 ml, berechnet 9.4 ml). Man filtriert über Al_2O_3 , dampft ein und kristallisiert aus Benzol/Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$) um. Ausb. 60 mg (72%).

9,24-Dimethyl-tris(dimethylsulfonio)[2.2.2](4,4',4'')triphenylmethanophan-tris(floursulfonat) (40; Isomerengemisch): Eine Lösung von 0.70 g (0.96 mmol) **39** in 50 ml trockenem CH_2Cl_2 wird unter N_2 mit 0.40 g (3.50 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester methyliert. Ausb. 0.88–0.93 g (85–90%) farbloses Pulver. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{TMS}$): $\delta = 1.95$ (breites s, CCH_3), 3.23 (m, SCH_3), 4.40–5.15 (m, Aryl-H, Aryl- CH_2), 5.50–7.28 ppm (m, Aryl-H).

9,24-Dimethyl[2.2.2](4,4',4'')triphenylmethanophan-1,16,37-trien (9): Eine Suspension von 0.90 g (0.84 mmol) **40** in 50 ml trockenem THF wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit 10 ml einer frisch bereiteten Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol (entsprechend 8.0 mmol Base)

versetzt und 12 h gerührt. Anschließend säuert man mit 2 N HCl an, fügt 50 ml Wasser zu und schüttelt mit 50 ml Benzol aus. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Den gelben festen Rückstand gibt man auf eine mit neutralem Al_2O_3 beschickte Säule und eluiert mit Cyclohexan/absol. Benzol (2:1). Man löst das erhaltene Produkt in CHCl_3 , versetzt in der Hitze mit Ethanol bis zur Trübung und läßt in der Kälte kristallisieren. Ausb. 84–120 mg (17–24%) farblose Blättchen, Zers.-P. ca. 330°C (allmähliche Braunfärbung). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.27$ (s, CH_3), $\delta_{\text{A}} = 5.46$, $\delta_{\text{B}} = 6.22$ (AB-Multiplett, $J_{\text{AB}} = 8$ Hz, Aryl-H), 6.79 (s, olef. H), $\delta_{\text{K}} = 7.20$, $\delta_{\text{L}} = 7.37$ (AB-Multiplett, $J_{\text{AB}} = 10$ Hz, Aryl-H). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 237 (4.50), 274 nm (3.87). – IR (KBr): 1510, 1610, 830 cm^{-1} .

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}$ (588.8) Ber. 588.2817 Gef. 588.2822

31-Methyl-2,23,45-trithia[3.3.3](4,4',4'')-1,3,5-triphenylbenzeno(4,4',4'')triphenylmethanophan-S,S,S',S'',S'''-hexoxid (3b): Man versetzt 0.10 g (0.14 mmol) **3a** in 70 ml CH_2Cl_2 mit 0.25 g (1.45 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure und läßt 60 h bei Raumtemp. rühren. Ausb. 70 mg (60%) farbloses, in allen geprüften Solventien unlösliches Pulver, Schmp. $>450^\circ\text{C}$. – MS (70 eV): $m/e = 706$ ($\text{M}^+ - 2\text{SO}_2$), 642 ($\text{M}^+ - 3\text{SO}_2$).

$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{S}_3\text{O}_6$ (835.1) Ber. S 11.51 Gef. S 11.90

2,23,31,45-Tetramethyl-2,23,45-trithionia[3.3.3](4,4',4'')-1,3,5-triphenylbenzeno(4,4',4'')triphenylmethanophan-tris(fluorsulfonat) (3c): Zu einer Lösung von 1.50 g (2.03 mmol) Trithiaphan **3a** in 150 ml trockenem CH_2Cl_2 fügt man 0.91 g (7.98 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester und läßt 10 h bei Raumtemp. rühren. Ausb. 2.11 g (96%) farbloses, aus Wasser, Aceton, Methanol nicht umkristallisierbares Pulver.

[501/76]