

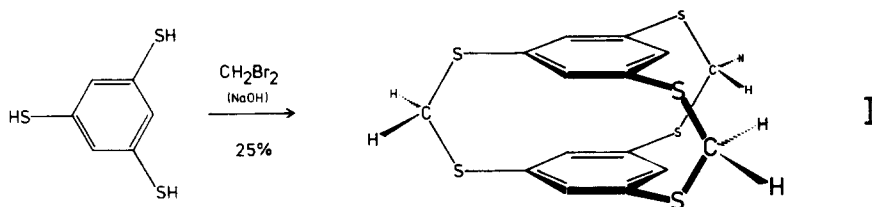
VIELFACH ÜBERBRÜCKTE AROMATISCHE VERBINDUNGEN, IV ¹⁾:
SYNTHESE VON HEXATHIA[3.3.3](1,3,5)CYCLOPHAN

Fritz Vögtle und Rainer G. Lichtenthaler

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
D-87 Würzburg, Landwehr

(Received in Germany 14 March 1972; received in UK for publication 30 March 1972)

Die erfolgreiche Synthese mittelgliedriger Metacyclophane ²⁾ aus bis zu vier molekularen Teilstücken ³⁾ veranlasste uns, die bisher aussichtslos erscheinende Darstellung von mehr als zweifach überbrückten aromatischen Verbindungen in Einstufen-Reaktionen in Angriff zu nehmen. Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese eines neuen, hochsymmetrischen "Sandwich-Cyclophans", des 1,3,10,12,19,21-Hexathia[3.3.3](1,3,5)cyclo-2-phans (I) ⁴⁾. Die gewählte Verteilung der Heteroatome in den Brücken interessierte einmal im Hinblick auf die im [3.3.3](1,3,5)Cyclophan-System beobachteten Ringinversions-Prozesse ¹⁾, zum anderen wegen der zu erwartenden hohen CH-Acidität des entsprechenden Hexasulfons.



Durch Reaktion von fünf molekularen Teilstücken (2 Mol 1,3,5-Trimercaptobenzol-trinatrium und 3 Mol Methylenbromid) erhielten wir I in einstufiger Umsetzung nach dem Verdünnungsprinzip mit bemerkenswert hoher Ausbeute (25% d.Th.) in Form von gut ausgebildeten, fast farblosen Kristallen, die sich oberhalb von 280 °C zersetzen. Wegen der Schwerlöslichkeit von I in allen Lösungsmitteln ⁵⁾ konnte ein ¹H-NMR-Spektrum nicht erhalten werden. Die Strukturzuordnung gründet sich daher auf die Elementaranalyse (ber.: C 46.84, H 3.14, S 50.01; gef.: C 47.18, H 3.26, S 49.75), die einfach fokussierende und die hochauflösende Massenspektrometrie, sowie auf UV- und IR-spektroskopische Vergleiche.

Die charakteristische Intensitätsverteilung der M-, M+1-, M+2-, M+3-,

M+4- und M+5-Peaks im Massenspektrum lässt bereits auf das Vorhandensein mehrerer Schwefelatome im Molekül schliessen; eine sechs Schwefelatome pro Molekül enthaltende Vergleichsverbindung ähnlichen Molekulargewichts weist übereinstimmende Intensitätsverhältnisse im Molmasse-Bereich auf ⁶⁾. Die mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer ermittelte Massenzahl für das Molekülion (M^+ , m/e : 383.9238) steht mit dem für $C_{15}H_{12}S_6$ berechneten Wert (383.9263) in gutem Einklang.

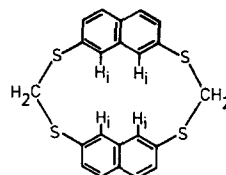
Das UV-Spektrum von I mit Absorptionsmaxima bei $\lambda_{max.} = 315, 260$ (Schultern), 246 und 217 nm (in Dioxan) ähnelt sehr dem des nur zweifach analog verbrückten 1,3,10,12-Tetrathia[3.3]metacyclo-2-phans (II) ^{2,7)} mit $\lambda_{max.} = 287$ (Schulter), 256, 240 und 219 nm; bis auf die kurzweiligste Bande sind die Absorptionen lediglich etwas bathochrom verschoben. Das IR-Spektrum (KBr) von I ist wie das von II bandenarm. Die intensivsten Absorptionen treten übereinstimmend bei $1550-1560\text{ cm}^{-1}$ und 1390 cm^{-1} auf; im Spektrum von II findet man zusätzlich mittelstarke Banden bei 1450 cm^{-1} und 905 cm^{-1} .

I lädt sich ausserordentlich leicht elektrostatisch auf. Das Hexasulfon von I, dem diese Eigenschaft in noch stärkerem Maße zukommen dürfte, konnte bemerkenswerterweise selbst durch schonende H_2O_2 -Oxidation bei Raumtemperatur aus I nicht gewonnen werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Dipl.-Chem. N. Pelz und Dr. U. Rapp sind wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren dankbar.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen:

- 1) III.Mitteilung: F.Vögtle, *Chemiker-Ztg.* 95, 668 (1971).
- 2) F.Vögtle und R.G.Lichtenthaler, *Z.Naturforsch.* 26b, 872 (1971), sowie dort zitierte frühere Arbeiten.
- 3) K.Ziegler, "Methoden zur Herstellung und Umwandlung grosser Ringsysteme", in Eu.Müller (Hg.), *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl) Bd. IV, 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, S.770, 781.
- 4) Zur Nomenklatur der Phane vgl. F.Vögtle und P.Neumann, *Tetrahedron* 26, 5847 (1970). Die zwischen Bindestriche gesetzte Ziffer -2- vor dem Suffix "phan" gibt die Gesamtzahl der im Cyclus vorhandenen aromatischen Kerne an, vgl. F.Vögtle und M.Zuber, *Tetrahedron Letters* 1972, 561.
- 5) Zur Reinigung des Produkts wurde mit heissem Chloroform digeriert.
- 6) F.Vögtle und R.G.Lichtenthaler, in Vorbereitung.
- 7) Inzwischen ist auch die Synthese des strukturverwandten 1,3,12,14-Tetrathia[3.3](2,7)naphthalino-2-phans (III, Schmp.: $185-186\text{ }^\circ\text{C}$) auf analogem Wege in 18-proz. Ausbeute gelungen.
¹H-NMR: $\delta(\text{CH}_2) = 4.6$, $\delta(\text{H}_1) = 7.9$; in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.



III