

den IR-Spektren ( $1657\text{--}1682\text{ cm}^{-1}$ ) und dem 4H-Multiplett bei  $\delta=6.17\text{--}6.53$  (8-H-11-H) sowie dem 1H-Multiplett bei  $\delta=3.78\text{--}4.15$  (7-H) in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Eingegangen am 1. April 1982 [Z 1]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 1473-1478*

CAS-Registry-Nummern:

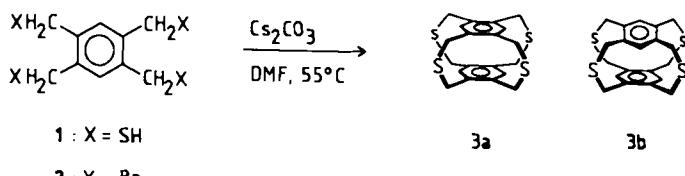
1a: 82390-60-1 / 1b: 82390-61-2 / 1c: 82390-62-3 / 1d: 79139-15-4 / 1e: 79139-19-8 / 1f: 82390-63-4 / 2a: 82390-64-5 / 2b: 82390-65-6 / 2c: 82390-66-7 / 2d: 82390-67-8 / 2e: 82390-68-9 / 2f: 82390-69-0.

- [1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.  
[2] J. Sauer, *Angew. Chem.* 78 (1966) 233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 211.  
[4] G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* 80 (1980) 63.  
[11] L. Henn, G. Himbert, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1015.

## Vierfache Überbrückung des Benzolrings in einem Schritt<sup>[1] \*\*</sup>

Von Brigitte Klieser und Fritz Vögtle\*

Zwei Benzolringe konnten bisher nur auf vielstufigen Umwegen durch mehr als drei Brücken verbunden werden<sup>[2,3,5]</sup>. Wie wir nun fanden, gelingt die vierfache intermolekulare Verknüpfung von *ortho*-Positionen unter Ausnutzung des „Caesiumeffekts“<sup>[8]</sup> in einem einzigen Schritt.



Umsetzung des Tetrathiols 1 mit dem Tetrabromid 2 in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ergab das neue Tetrathia[3.3.3.3]cyclophan 3. Bei Versuchen zur Synthese von 3 auf diesem Wege – mit anderen Base-Lösungsmittel-Kombinationen – war früher nur die Di-thiaverbindung 4 isoliert worden.

Das neue Verfahren führt mit 10% Ausbeute zu zwei chromatographisch schwierig trennbaren Produkten ( $R_F=0.27$  und  $0.31$ ; DC-Platten Silicagel 60 F<sub>254</sub>, Merck; Laufmittel: Toluol), die wir als Isomere 3a und 3b (ca. 1:1; beide  $F_p > 350^\circ\text{C}$ , Zers.) zuordnen. Ihre Bildung ist nach Molekülmodellbetrachtungen zu erwarten. 3b ist das erste (1,2,4,5)(1,5,4,2)Cyclophan.

Für die Strukturen 3a und 3b sprechen vor allem die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Beide Isomere zeigen für die  $\text{CH}_2$ -Protonen jeweils ein einziges AB-System, für die Arenpro-

tonen jeweils ein Singulett. Dies bedeutet, daß in beiden Isomeren die  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ -Brücken konformativ beweglich sind, denn sonst müßten beide Signale zusätzlich aufgespalten sein. Da die beiden Benzolringe in 3b aus Ringspannungsgründen weniger weit gegeneinander verschiebbar sind als in 3a, ist anzunehmen, daß die tieffeldverschobenen Aren-Signale diesem Isomer zukommen: 3b:  $\delta_A(\text{CH}_2)=3.75$ ,  $\delta_B(\text{CH}_2)=3.99$  ( $J=14\text{ Hz}$ ),  $\delta(\text{H-aromat.})=7.73$ ; 3a:  $\delta_A(\text{CH}_2)=3.63$ ,  $\delta_B(\text{CH}_2)=4.50$  ( $J=15\text{ Hz}$ ),  $\delta(\text{H-aromat.})=7.28$ .



Versuche mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anstelle von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  führen nur zu Spuren von 3. Die Effektivität der Carbonate entspricht der von Kellogg et al. in anderem Zusammenhang gefundenen Reihenfolge<sup>[8a]</sup>.

Mit dieser Methode lassen sich nun intramolekulare Reaktionen von 1 zu Fünfringen wie in 4 zugunsten einer Dimerisierung unterdrücken. Da die Sulfide seit der ersten Phan-Sulfonpyrolyse<sup>[10]</sup> als ideale Zwischenstufen für gespannte Kohlenwasserstoffe und deren Oligoene gelten, bedeutet dies eine erhebliche Erweiterung des synthetischen Potentials der Cyclophan-Chemie<sup>[3,5][\*\*\*]</sup>. Die Bildung des Pentathia[3.3.3.3.3]benzenophans 7 nach diesem neuen Verfahren konnten wir massenspektrometrisch nachweisen.

Eingegangen am 1. April 1982 [Z 3]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 1392-1397*

CAS-Registry-Nummern:

1: 82456-99-3 / 2: 15442-91-8 / 3a: 82457-00-9 / 3b: 82457-01-0 / 4: 82457-02-1 / 5: 67130-91-0 / 6: 82457-03-2 / 7: 82457-04-3.

[1] Vielfach verbrückte Verbindungen, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: S. Karbach, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 115 (1982) 427.

[2] Erste einstufige Dreifachverbrückung: F. Vögtle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 735 (1970) 193.

[3] W. Gilb, K. Menke, H. Hopf, *Angew. Chem.* 89 (1977) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 191; J. Kleinschroth, H. Hopf, *ibid.* 91 (1979) 336 bzw. 18 (1979) 329.

[5] Übersicht: V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 65.

[8] a) J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 466; b) F. Vögtle, B. Klieser, *Synthesis* 1982, 294.

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

## Synthese und Valenzisomerisierung von 2,7-Dihydro-2,2,7,7-tetramethylpyren\*\*

Von Jean Ackermann, Herbert Angliker, Erich Hasler und Jakob Wirz\*

Anreiz zur Synthese des gekreuzt konjugierten Polyens 2,7-Dihydropyren bot in erster Linie dessen potentielle

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, B. Klieser  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen konnten wir den Kohlenwasserstoff [2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan präparativ aus dem 3-Sulfon herstellen.

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Wirz, E. Hasler, Dr. H. Angliker, J. Ackermann  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.