

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

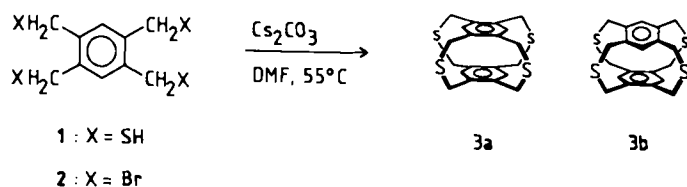
1a: 82390-60-1 / 1b: 82390-61-2 / 1c: 82390-62-3 / 1d: 79139-15-4 / 1e:
79139-19-8 / 1f: 82390-63-4 / 2a: 82390-64-5 / 2b: 82390-65-6 / 2c: 82390-
66-7 / 2d: 82390-67-8 / 2e: 82390-68-9 / 2f: 82390-69-0.

- [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^{[1]**}

Von Brigitte Klieser und Fritz Vögtle*

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



Umsetzung des Tetrathiols 1 mit dem Tetrabromid 2 in
Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Cs_2CO_3 er-
gab das neue Tetrathia[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_{254} , Merck;
Laufmittel: Toluol), die wir als Isomere 3a und 3b (ca.
1:1; beide $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$, 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
 ^1H -NMR-Spektren: Beide Isomere zeigen für die CH_2 -
Protonen jeweils ein einziges AB-System, für die Arenpro-

tonen jeweils ein Singulett. Dies bedeutet, daß in beiden
Isomeren die CH_2SCH_2 -Brücken konformativ beweglich
sind, denn sonst müßten beide Signale zusätzlich aufge-
spalten sein. Da die beiden Benzolringe in 3b aus Ring-
spannungsgründen weniger weit gegeneinander verschieb-
bar sind als in 3a, ist anzunehmen, daß die tieffeldverscho-
benen Aren-Signale diesem Isomer zukommen: 3b:
 $\delta_A(\text{CH}_2)=3.75$, $\delta_B(\text{CH}_2)=3.99$ ($J=14$ Hz), $\delta(\text{H-aromat.})$
 $=7.73$; 3a: $\delta_A(\text{CH}_2)=3.63$, $\delta_B(\text{CH}_2)=4.50$ ($J=15$ Hz),
 $\delta(\text{H-aromat.})=7.28$.



Versuche mit K_2CO_3 anstelle von Cs_2CO_3 führen nur zu
Spuren von 3. Die Effektivität der Carbonate entspricht
der von Kellogg et al. in anderem Zusammenhang gefun-
denen Reihenfolge^[8a].

Mit dieser Methode lassen sich nun intramolekulare Re-
aktionen von 1 zu Fünfringen wie in 4 zugunsten einer Di-
merisierung unterdrücken. Da die Sulfide seit der ersten
Phan-Sulfonylpyrolyse^[10] als ideale Zwischenstufen für ge-
spannte Kohlenwasserstoffe und deren Oligoene gelten,
bedeutet dies eine erhebliche Erweiterung des syntheti-
schen Potentials der Cyclophan-Chemie^{[3,5][***]}. Die Bil-
dung 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 Kohlen-
wasserstoff [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.