

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT *o*-PHENYLENRESTEN, XVII.<sup>1</sup> 2,3,8,9,14,15-HEXAMETHOXY-5,6,11,12,17,18-HEXATHIA-5,6,11,12,17,18-HEXAHYDRO-TRINAPHTHYLEN(2,3)

Peter Schulz<sup>a</sup>; Volker Mansel<sup>a</sup>; Günter Klar<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Hamburg 13, Deutschland

**To cite this Article** Schulz, Peter , Mansel, Volker and Klar, Günter(1989) 'ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT *o*-PHENYLENRESTEN, XVII.<sup>1</sup> 2,3,8,9,14,15-HEXAMETHOXY-5,6,11,12,17,18-HEXATHIA-5,6,11,12,17,18-HEXAHYDRO-TRINAPHTHYLEN(2,3)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 42: 3, 227 — 229

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426508908054899

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908054899>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT *o*-PHENYLENRESTEN, XVII.<sup>1</sup> 2,3,8,9,14,15-HEXAMETHOXY-5,6,11,12,17,18- HEXATHIA-5,6,11,12,17,18-HEXAHYDRO- TRINAPHTHYLEN(2,3)

PETER SCHULZ, VOLKER MANSEL und GÜNTHER KLAR†

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland*

*(Received November 17, 1988)*

An Adams-Ferretti reaction of 1,3,5-tribromobenzene with bis(3,4-dimethoxyphenyl)disulfide and copper bronze leads to 1,3,5-tris(3,4-dimethoxyphenylthio)benzene (**4**) from which the title compound **3** is obtained by reaction with sulfur dichloride. The <sup>1</sup>H-NMR and MS data of **3** are reported. Like the thianthrene derivatives **1** and **2**, **3** is oxidized by sulfuric acid; the UV/VIS data of the resulting coloured solutions are also given.

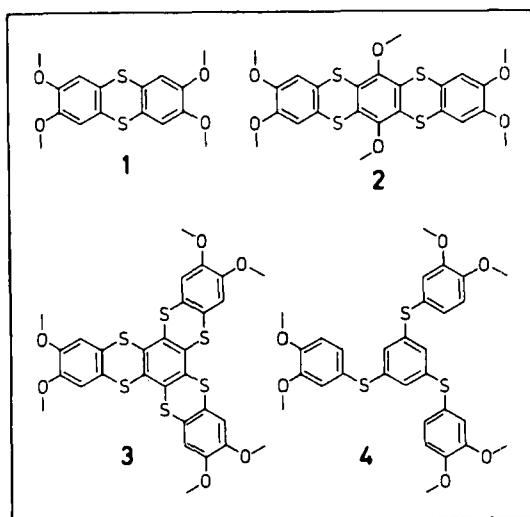
In einer Adams-Ferretti-Reaktion liefert 1,3,5-Tribrombenzol mit Bis(3,4-dimethoxyphenyl)disulfid und Kupferbronze 1,3,5-Tris(3,4-dimethoxyphenylthio)benzol (**4**), aus dem durch Umsetzung mit Schwefeldichlorid die Titelverbindung **3** erhalten wird. Die <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Daten von **3** werden mitgeteilt. Wie die Thianthreenderivate **1** und **2** läßt sich **3** mit konzentrierter Schwefelsäure oxidieren; die UV/VIS-Daten der entstehenden farbigen Lösungen werden ebenfalls angegeben.

Nachdem wir haben zeigen können, daß sich Chalcogenanthrene wie das Tetramethoxythianthren **1** zu selbststapelnden Systemen mit Halbleitereigenschaften oxidieren lassen,<sup>2</sup> interessieren wir uns auch für Verbindungen, die im Molekül mehr als eine Thianthreneinheit enthalten. Inzwischen ist es uns auch schon gelungen, das Hexamethoxy-tetrathia-tetrahydropentacen **2** (mit zwei Thianthreneinheiten im Molekül) darzustellen;<sup>3</sup> wir berichten nun hier über die Synthese des Hexamethoxy-hexathia-hexahydrotrinaphthylens **3** (mit drei Thianthreneinheiten pro Molekül).

Für die Darstellung der Titelverbindung **3** wurden Reaktionsschritte herangezogen, die sich schon bei den oligomeren *o*-Phenylensulfiden bewährt haben.<sup>4-6</sup> Zunächst wurde 1,3,5-Tribrombenzol in einer modifizierten Adams-Ferretti-Reaktion<sup>7</sup> mit Bis(3,4-dimethoxyphenyl)disulfid<sup>8</sup> und Kupferbronze (d.h. mit Kupfer(I)-3,4-dimethoxythiophenolat) in Dimethylacetamid zum 1,3,5-Tris(3,4-dimethoxyphenylthio)benzol (**4**) umgesetzt. Dieses wurde dann in Eisessig als Lösungsmittel mit Schwefeldichlorid direkt in **3** übergeführt.

Das relativ schwerlösliche **3** kann aus Anisol, Chlorbenzol oder Dimethylacetamid umkristallisiert werden und fällt dann in Form eines mikrokristallinen, gelben Pulvers vom Schmp. 320°C (Zers.) an.

† Korrespondenzautor.



Im *Massenspektrum* von **3** beobachtet man das für Schwefelverbindungen mit dem 4,5-Dimethoxy-1,2-phenylenrest typische Fragmentierungsverhalten,<sup>9,10</sup> nämlich die sukzessive Abspaltung von Schwefelatomen und/oder Methylgruppen sowie von Formaldehyd oder Kohlenmonoxid. Darüberhinaus findet man auch noch die Abspaltung von Dimethoxyphenylendisulfid ( $\text{ArS}_2$ ), -sulfid ( $\text{ArS}$ ) bzw. dem Dimethoxyphenylenrest ( $\text{Ar}$ ) selbst und schließlich auch Bruckstücke dieser Arylenderivate.

Die Thianthreenderivate **1–3** lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure. Dabei bilden sich farbige Oxidationsprodukte, wahrscheinlich die entsprechenden Radikalkationen bzw. deren Dimere, die im Falle des Tetramethoxythianthrens strukturell schon eindeutig bestimmt sind.<sup>2</sup> Charakteristisch für die Elektronenspektren dieser Lösungen ist je eine Bande im Sichtbaren bzw. NIR-Bereich (s. Tabelle I).

TABELLE I  
UV/VIS-Daten für die Lösungen der Thianthreenderivate **1–3**  
in konzentrierter Schwefelsäure

	Farbe der Lösungen	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\log \epsilon$
<b>1</b>	blau	706	4.59
<b>2</b>	rotviolett	1025	4.73
<b>3</b>	türkis	773	3.58

#### EXPERIMENTELLES

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Bruker AM 360 in  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und mit TMS als Standard aufgenommen. Für die *Massenspektren* wurde das Gerät Satkos MS 3 (Anregungsenergie 90 eV) verwendet.

*1,3,5-Tris(3,4-dimethoxyphenylthio)benzol* (**4**). 5.1 g (15 mmol) Bis(3,4-dimethoxyphenyl)disulfid, 1.9 g (30 mmol) Kuperbronze und 3.2 g (10 mmol) 1,3,5-Tribrombenzol wurden in 125 ml *N,N*-Dimethylacetamid 1 Woche unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Reaktionsgemisch in verd. Salzsäure gegossen und mit Toluol extrahiert. Die Toluol-Lösung wurde nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  über basisches Aluminiumoxid filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert und ergab 3.1 g (53%) **4** vom Schmp. 89–94°C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_3$  (582.8), ber. (gef.) C 61.83 (61.53) H 5.19 (5.51).

$^1\text{H-NMR}$ : 3,4-Dimethoxyphenylthio-Gruppen von **4**:  $\delta$  = 6.97 [Dublett von Dubletts mit  $J(o) = 8.3$  Hz und  $J(m) = 2.1$  Hz, 3H, H(6)]; 6.88 [Dublett mit  $J(m) = 2.1$  Hz, 3H, H(2)]; 6.77 [Dublett mit  $J(o) = 8.3$  Hz, 3H, H(5)]; 3.92 und 3.80 ppm [jeweils: s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ]. Zentraler Benzolring von **4**:  $\delta$  = 6.53 ppm [s, 3H].

*2,3,8,9,14,15-Hexamethoxy-5,6,11,12,17,18-hexathia-5,6,11,12,17,18-hexahydro-trinaphthylen* (**2,3**). Zu 2.9 g (5 mmol) **4** in 100 ml siedendem Eisessig wurde die Lösung von 1 ml (15 mmol)  $\text{SCl}_2$  in 40 ml Eisessig getropft. Die Mischung wurde 1 Woche unter Rückfluß gekocht und noch heiß in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zunächst mit Wasser und Ethanol und nach dem Trocknen über KOH mit  $\text{CS}_2$  gewaschen, dann mit Chloroform aufgenommen und über Aluminiumoxid (aktiv, neutral) filtriert. Der Rückstand des Filtrats wurde aus Anisol umkristallisiert, Ausbeute 2.25 g (67%), Schmp. 320°C (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_6$  (672.9), ber. (gef.) C 53.55 (53.69) H 60 (3.62).

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.61 [s, 6H, H(arom.)]; 4.41 [s, 18H,  $\text{OCH}_3$ ].

*MS*: 672 (100%;  $\text{M}^+$ ), 657 (6.6%;  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 640 (6.1%;  $\text{M}^+ - \text{S}$ ), 608 (9.3%;  $\text{M}^+ - 2\text{S}$ ), 576 (17.8%;  $\text{M}^+ - 3\text{S}$ ), 506 (9.8%;  $\text{M}^+ - \text{Ar}$ ,  $-2\text{CH}_3$ ), 473 (5.6%;  $\text{M}^+ - 3\text{S}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CO}$ ,  $-2\text{CH}_2\text{O}$ ), 472 (9.2%;  $\text{M}^+ - \text{ArS}_2$ ), 460 (8.1%;  $\text{M}^+ - \text{S} - 6\text{CH}_2\text{O}$ ), 336 (16.3%;  $\text{M} - 2\text{ArS}$ ), 232 (5.8%;  $\text{C}_6\text{S}_5$ ), 170 (5.6%;  $\text{ArS}_2^+ - 2\text{CH}_3$ ), 125 ( $\text{ArS}^+ - \text{CH}_3$ ,  $-\text{CO}$ ), 85 (8.7%;  $1/2\text{ArS}_2 - \text{CH}_3$ ), 75 (12.3%;  $\text{CH}_3\text{COS}$ ), 45 (7.3%;  $\text{CHS}$ ), 44 (11.5%;  $\text{CS}$ ), 28 (28.1%;  $\text{CO}$ ).

#### DANKSAGUNG

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURHINWEISE

1. Teil XVI: P. Berges, J. Kudnig, G. Klar, E. Sanchez Martinez und R. Diaz Calleja, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
2. W. Hinrichs, P. Berges und G. Klar, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 169 (1987).
3. P. Berges und G. Klar, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 599 (1988).
4. T. Weiß und G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.*, **1978**, 785.
5. T. Weiß und G. Klar, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 448 (1979).
6. K. von Deuten, W. Hinrichs, T. Weiß und G. Klar, *J. Chem. Res.*, **1985**, (S) 52, (M) 0501.
7. R. Adams und A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4927 und 4939 (1959).
8. K. Fries, H. Koch und H. Stukenbrock, *Liebigs Ann. Chem.*, **468**, 162 (1929).
9. P. Schulz und G. Klar, *Phosphorus and Sulfur*, **29**, 377 (1987).
10. N. Wölki und G. Klar, *Phosphorus and Sulfur*, **36**, 261 (1988).