

1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioloniumsalze, II¹⁾**Synthese monocyclothioacetalisierter 1,3-Diketone aus Silylenolethern***Ingfried Stahl*

Bereich Organische Chemie des Fachbereichs 19 der Universität/Gesamthochschule Kassel,
Heinrich-Plett-Str. 40, D-3500 Kassel

Eingegangen am 25. April 1984

Die aus den Dithiolen **1** oder den cyclischen Thioacetalen **4** ($n = 2, 3$) durch Umsetzung mit den Acylchloriden **2**, Trityl-tetrafluorborat (**5**) und Sulfurylchlorid (**7**) erhältlichen 1,3-Dithienium- bzw. 1,3-Dithioloniumsalze **3** reagieren in guten Ausbeuten mit den Silylenolethern **10** zu den neuen monocyclothioacetalisierten 1,3-Diketonen **11**. Das synthetische Potential von **11** als partiell geschützten 1,3-Diketonen wird exemplarisch durch Dethioacetalisierung zu den 1,3-Dicarbonylverbindungen **13** demonstriert.

1,3-Dithienium- and 1,3-Dithiolonium Salts, II¹⁾**Synthesis of Monocyclothioacetalized 1,3-Diketones from Silyl Enol Ethers**

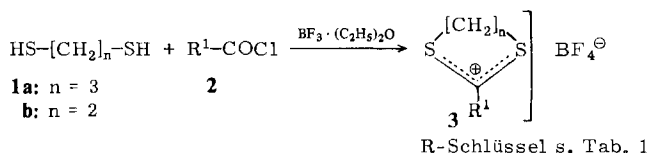
The 1,3-dithienium and 1,3-dithiolonium salts **3**, available from the dithiols **1** or the cyclic thioacetals **4** ($n = 2, 3$) by reaction with the acyl chlorides **2**, trityl tetrafluoroborate (**5**), and sulfuryl chloride (**7**), react in good yields with the silyl enol ethers **10** to give the new monocyclothioacetalized 1,3-diketones **11**. The synthetic potential of **11** as partially protected 1,3-diketones is demonstrated exemplarily by dethioacetalization to the 1,3-dicarbonyl compounds **13**.

Gegenüber 1,3-Dithianen^{2,3)} zeigen 1,3-Dithiolane, sieht man von Ausnahmen⁴⁾ ab, begrenzten synthetischen Nutzen. Dennoch lassen sich beide cyclische Thioacetalssysteme gleichermaßen gut als Schutzgruppen für Carbonylfunktionen⁵⁾ einführen, *S*-Acetale zeigen dabei gegenüber *O*-Acetalen den Vorzug der Säurebeständigkeit. Auch reduktive Desulfurisierungen cyclischer Thioacetale sind möglich⁶⁾.

Bisher wenig ist dagegen bekannt zur Synthese und Reaktivität cyclischer *S*-Acetale mit positiviertem oder gar positivem Reaktionszentrum am Kohlenstoffatom 2. Flankierende Schwefelatome sollten nämlich, wie bei offenkettigen Systemen und Verbindungen des Benzodithiol-Typs realisiert⁷⁾, auch bei 1,3-Dithianen bzw. 1,3-Dithiolanen in der Lage sein, nicht nur negative, sondern auch positive Ladungen am C-2 zu stabilisieren. Die Darstellung von 2-Chlor-1,3-dithian^{8,9)}, einer *S*-Acetal-Spezies mit positiviertem C-2, eröffnete in der Tat interessante präparative Möglichkeiten, hier den experimentellen Einsatz im Sinne eines Acylokation-Äquivalentes¹⁰⁾. Die Chemie des 1,3-Dithienium-tetrafluorborats¹¹⁾, das einige Jahre zuvor synthetisiert worden war und den Grundkörper mit positivem Kohlenstoffatom 2 darstellt, ist bisher allerdings noch wenig untersucht¹²⁾. Wir haben nun kürzlich einen einfachen präparativen Zugang zu einer Reihe von 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioloniumsalzen gefunden¹⁾.

1,3-Dithieniumsalze (**3**, $n = 3$) bzw. 1,3-Dithioloniumsalze (**3**, $n = 2$) lassen sich, wie die Literatur dokumentiert, durch mehrere Verfahren synthetisieren. In Anlehnung an

die Darstellung von 1,3-Benzoxathiolylium-tetrafluorboraten¹³⁾ erhielt ich die Salze **3** in glatter Reaktion aus den Dithiolen **1** ($n = 2, 3$) und den Acylchloriden **2** in überschüssigem Bortrifluorid-Diethyletherat (Tab. 1)¹⁴⁾.



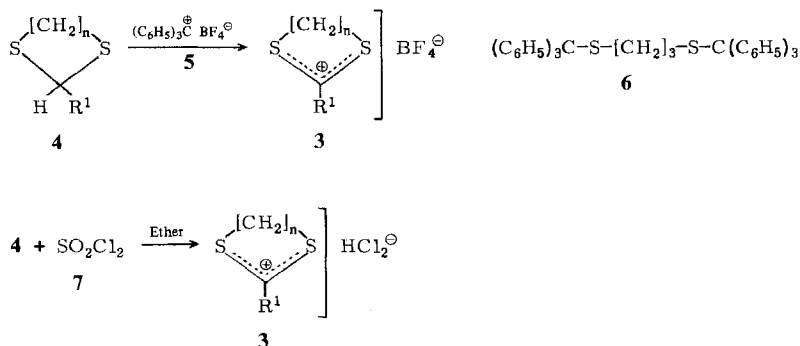
Tab. 1. Synthese von **3** aus **1** und **2** mit Bortrifluorid-Diethyletherat

	n	R ¹	Ausb. (%) ^{a)}		n	R ¹	Ausb. (%) ^{a)}
3e	3	C ₆ H ₅	72	3j	3	C(CH ₃) ₃	75
3f	3	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	56	3k	3	1-Adamantyl	64
3g	3	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	31	3l	3	2-Naphthyl	64
3h	3	C ₆ H ₄ Cl-(4)	67	3m	2	C ₆ H ₅	78
3i	3	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	85	3n	3	Cyclobutyl	60

a) Auch 2-Furoylchlorid ergibt das analoge 1,3-Dithieniumsalz, letzteres läßt sich aber nicht analysenrein erhalten.

Die ¹H-NMR-Spektren von **3e**–**l** zeigen für die geminalen Protonen an C-4/6 des Sechsrings jeweils Multipletts vom AA'BB'-Typ eines AA'BB'CD-Spektrums um $\delta \approx 3.9$ (CD₃CN) bei – verglichen mit den analogen 1,3-Dithianen – ca. 0.9 ppm tieferem Feld. Von der Tieffeldverschiebung betroffen ist ebenfalls – wenn auch nur um $\Delta\delta \approx 0.3$ ppm – der CD-Teil des SCH₂CH₂CH₂S-Fragmentes. Ähnliches trifft auch für das AA'BB'-Spektrum des 1,3-Dithioloniumsalzes **3m** zu, das als breites, nicht aufgelöstes Signal bei $\delta = 4.5$ (CD₃CN) erscheint. Der kationischen Struktur der Verbindungen **3** entsprechend werden auch die ¹³C-NMR-Resonanzen von C-2 bei für stabilisierte Carbenium-Ionen typischem tiefem Feld¹⁵⁾ ($\delta \approx 225$) gefunden.

Die formale Möglichkeit, ausgehend von den Thioacetalen **4** durch Hydridabstraktion mit Trityl-tetrafluorborat (**5**)¹⁶⁾ zu den Salzen **3** zu gelangen, ließ sich bislang lediglich an den unsubstituierten cyclischen Thioacetalen **4** ($n = 2, 3$, R¹ = H) experimentell verifizieren^{11,17)}.



Eine Übertragung dieser Syntheseveriante auf 2-substituierte Edukte **4** ($n = 3$, $R^1 = C_6H_5$, $C_6H_4CH_3$ -(**4**), $C_6H_4CH_3$ -(**2**)) gelang jedoch nicht. Offensichtlich erfolgt unter den Reaktionsbedingungen (Acetonitril/25°C)⁷⁾ Bistritylierung an den Schwefelatomen zum Disulfoniumsalz, wie die Aufarbeitung aus alkoholischem Medium und Isolierung des Bisthioethers **6** (Ausb. 43%) beweist.

Vor kurzem haben wir auch verschiedene 1,3-Dithienium- bzw. 1,3-Dithioloniumhydrogendichloride **3** aus den Thioacetalen **4** durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid (**7**) in guten Ausbeuten erhalten¹⁾. Enthält **4** Substituenten mit starkem + M-Effekt (z. B. OCH_3) im Phenylkern, so bilden sich keine Salze **3**, da im Verlaufe der Reaktion bevorzugt die C-2-S⁺-Bindung geöffnet wird und Konkurrenzprodukte gebildet werden. Auch Brom reagiert zu den kationischen Produkten **3** (Anion = Br_3^{+})¹⁸⁾.

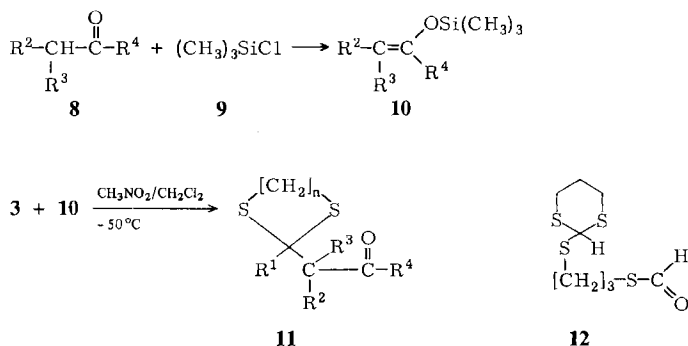
Allen thioestabilisierten Carbeniumsalzen **3** gemeinsam ist eine außerordentlich große Hydrolyseanfälligkeit¹⁾. Erwartungsgemäß entspricht ihre Reaktivität jedoch nicht völlig der des 1,3-Dithienium-tetrafluoroborats (**3a**). Sterische Gründe infolge stärkerer räumlicher Abschirmung des Carbeniumzentrums am C-2 sowie erhöhte Resonanzstabilisierung durch Arylsubstitution dürften dafür ausschlaggebend sein. Während z. B. **3a** sich stöchiometrisch mit Silylenolethern als Nucleophilen ($-78^\circ C$, kurze Reaktionszeit) umsetzen läßt¹²⁾, trifft dies für die 2-substituierten Carbeniumsalze **3b–m** nicht zu. Dennoch gelingt die Reaktion unter Einsatz der Silylenolether im Überschuß.

Um das synthetische Potential von **3** als Synthone für 1,3-Diketone ausloten zu können, habe ich zunächst aus den Ketonen **8** mit Chlortrimethylsilan (**9**) in Anlehnung an die Verfahren von *House et al.*¹⁹⁾ bzw. *Cazeau et al.*²⁰⁾ zahlreiche Silylenolether **10** dargestellt. In der Regel liefert das letztere Verfahren in kürzeren Reaktionszeiten höhere Ausbeuten.

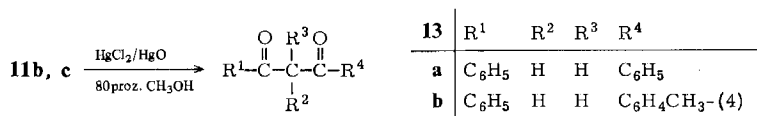
Bei der Umsetzung von **10** mit den Carbeniumsalzen **3** lassen sich sowohl die Hydrogendichloride **3b–d** als auch die Tetrafluoroborate **3e, f** und **m** in vergleichbar guten Ausbeuten in Nitromethan/Dichlormethan ($-50^\circ C$ bis Raumtemperatur, 18 h) zu den neuen monocyclothioacetalisierten β -Diketonen **11** umsetzen. Es werden jedoch bei den Tetrafluoroboraten **3e, f, m** mindestens 3 Äquivalente **10**, bei den Hydrogendichloriden **3b–d** mindestens 4 Äquivalente **10** zur vollständigen Umsetzung benötigt. Werden geringere Mengen **10** eingesetzt, so wird nur unvollständige Reaktion erreicht, und nach der hydrolytischen Aufarbeitung wird in von der Art des Unterschusses an **10** abhängigem Ausmaße die Bildung der beiden Hydrolyseprodukte des Kations **3** beobachtet¹⁾ (Tab. 2).

Ein interessanter sterischer Effekt wird beobachtet, wenn man mit dem Silylenolether **10a** ($R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = CH(CH_3)_2$) die β -Carbonylalkylierung am C-2 des Salzes **3** durchzuführen versucht. Auch bei noch weiter erhöhtem Überschuß an **10a** und mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß trat mit **3b** keine Umsetzung ein. Dagegen gelingt die Reaktion glatt mit dem Basis-Dithieniumsalz **3a**, das sterisch am C-2 kaum gehindert ist und ohnehin infolge verminderter Resonanzstabilisierung über eine höhere Reaktivität verfügt. Der räumlich weniger anspruchsvolle Silylenolether **10e** ($R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = C_2H_5$) kann dagegen noch mit **3b** zur Reaktion gebracht werden. Für eine deutlich unterschiedliche Reaktivität von **3a** im Vergleich zu den übrigen Salzen **3** sprechen im übrigen auch weitere Befunde, wonach **3a** zur vollständigen Reaktion mit Grignard-Reagenzien mindestens 3 Äquivalente der magnesiumorganischen Verbindung

benötigt, während bei den entsprechenden Umsetzungen der übrigen Salze **3** mindestens 5 Äquivalente des Grignard-Reagenzes erforderlich sind²¹⁾. Unterschreitet man nämlich bei **3a** die 1:3-Stöchiometrie, so kann nach hydrolytischer Aufarbeitung der aus unverändertem **3a** gebildete Thioester **12** isoliert werden.



R-Schlüssel s. Tab. 2



Tab. 2. Darstellung der Thioacetale **11** aus **3** und **10**

Edukt	n	Anion	Produkt	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. (‰) ^{a)}
3a	3	BF ₄ [⊖]	11a	H	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	56
3b	3	HCl ₂ [⊖]	11b	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	65
3b	3	HCl ₂ [⊖]	11c	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	64
3b	3	HCl ₂ [⊖]	11d	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	71
3b	3	HCl ₂ [⊖]	11e	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	51
3b	3	HCl ₂ [⊖]	11f	C ₆ H ₅	H	-[CH ₂] ₄ -		62
3c	3	HCl ₂ [⊖]	11g	C ₆ H ₄ Cl-(4)	H	-[CH ₂] ₄ -		48
3d	2	HCl ₂ [⊖]	11h	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	72
3d	2	HCl ₂ [⊖]	11i	C ₆ H ₅	H	-[CH ₂] ₂ -C ₆ H ₄ -(2)		39
3e	3	BF ₄ [⊖]	11b	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	63
3e	3	BF ₄ [⊖]	11j	C ₆ H ₅	H	-[CH ₂] ₂ -C ₆ H ₄ -(2)		49
3f	3	BF ₄ [⊖]	11k	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	H	H	C ₆ H ₅	32
3m	2	BF ₄ [⊖]	11i	C ₆ H ₅	H	-[CH ₂] ₂ -C ₆ H ₄ -(2)		47

^{a)} Die Ausbeuten beziehen sich auf die analysenreinen Produkte **11**. Die ¹H-NMR-spektroskopisch geschätzten Ausbeuten liegen durchweg bis zu 30% höher.

Aus experimentellen Zusatzbeobachtungen ergibt sich im übrigen auch eine Erklärung für die Notwendigkeit eines zusätzlichen Äquivalentes an **10** bei der Umsetzung der Hydrogendichloride **3b–d**. Wie die ¹H-NMR-Kontrolle der Umsetzung von **3b** zeigte (Lösungsmittel: Trideuterio-nitromethan), wird zunächst ein Äquivalent Silylenolether **10b** (R² = R³ = H; R⁴ = C₆H₅) durch

das HCl_2 -Ion protoniert, nachweisbar durch allmähliches Verschwinden der HCl_2 -Resonanz ($\delta = 11.9$) bei noch intaktem Kation-Skelett von **3b**. Erst bei weiterer Zugabe von **10b** erfolgt allmählich nucleophiler Angriff von **10b** am Kohlenstoffatom 2 unter Bildung von **11b**. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Beobachtungen im präparativen Maßstab. Nach zunächst erfolgter Lösung des Salzes **3b** in Nitromethan bei Zugabe von **10b** fällt rasch ein amorphes gelbliches Zwischenprodukt aus, das unter Argon isoliert wurde und sich erwartungsgemäß als 2-Phenyl-1,3-dithienium-chlorid erwies. Dieses zeigt im ^1H -NMR-Spektrum (CD_3CN) keine HCl_2 -Resonanz mehr, ebenso fehlt im IR-Spektrum (Nujol) die breite HCl_2 -Bande im Bereich von $1300 - 650\text{ cm}^{-1}$.

Die im wesentlichen glatten Umsetzungen von **3** mit den Silylenolethern **10** beweisen einmal mehr den hohen präparativen Nutzen von Silylenolethern²²⁾, da Verbindungen des Typs **11** potentielle Vorstufen von 1,3-Diketonen darstellen. Exemplarisch habe ich daher die Verbindungen **11b** und **11c** in guten Ausbeuten (75 bzw. 76%) mit HgCl_2/HgO in die zugrundeliegenden β -Diketone **13** gespalten²³⁾. Die Carbeniumsalze **3** dürften somit von Bedeutung als Synthone für 1,3-Diketone²⁴⁾ sein, sie stellen, wie meine bisherigen Untersuchungen zeigen, nützliche „Acylation-Äquivalente“ dar.

Ich danke der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG-Vorhaben Sta 222/1-3) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Sachmitteln. Gedankt sei ferner Frau G. Fischer für die analytischen Bestimmungen sowie Fräulein M. Grebe für die Synthese einiger Ausgangsprodukte. Für die Spezialanalysen seien die Mikroanalytischen Laboratorien Dr. E. Pascher (Bonn) ebenfalls Dank ausgesprochen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte Acculab 1 und 4 sowie Gerät 4250 der Firma Beckman. — ^1H -NMR-Spektren: Gerät Varian EM 360 (60 MHz). — ^{13}C -NMR-Spektren: Gerät Varian CFT-20. — C, H, N-Bestimmungen: Verbrennungsapparat EA-410-0 der Firma Heraeus.

1. Allgemeines Darstellungsverfahren für die Carbeniumsalze **3** aus Acylchloriden **2** und Dithiolen **1** in Bortrifluorid-Diethyletherat

Zur Lösung von 0.05 mol Carbonsäurechlorid **2** in 12.5 ml frisch destilliertem Bortrifluorid-Diethyletherat wird bei 0°C (Kühlen mit Eis/Wasser) und unter Inertgas (Argon) zügig eine Mischung aus 0.05 mol des Dithiols **1** und ebenfalls 12.5 ml Bortrifluorid-Diethyletherat getropft. Man läßt anschließend bei $40 - 50^\circ\text{C}$ insgesamt 18 h weiterrühren. Die Carbeniumsalze **3** werden dann mit überschüssigem absol. Ether ausgefällt, unter Argon in Glasfritten isoliert und mit Ether gewaschen. Sie sind bereits ^1H -NMR-spektroskopisch rein und können aus Acetonitril/Ether umgefällt werden.

2. *2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3e)*²⁵⁾: Gemäß der allgemeinen Vorschrift 1. aus 14.06 g (0.100 mol) Benzoylchlorid und 10.82 g (0.100 mol) 1,3-Propanedithiol (**1a**). Es bildet sich bereits im Verlaufe der Reaktion ein farbloser kristalliner Niederschlag: 20.4 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. $190 - 191^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Acetonitril/Ether) (Lit.¹⁾ 191°C). — ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 8.45 - 7.79$ (m, 5H, C_6H_5), $4.09 - 3.80$ (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), $2.84 - 2.38$ (m, 2H, CD-Teil, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). — ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 221.56$ (s, C-2), 137.21 , 136.82 , 130.00 , 127.13 (Aryl-C), 33.21 (t, C-4/6), 16.94 (t, C-5). — IR (Nujol): 1018 cm^{-1} (BF_4).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{S}_2$ (282.1) Ber. C 42.57 H 3.93 Gef. C 42.64 H 3.70

3. *2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3f)*: Nach Versuchsführung 1. aus 8.53 g (50 mmol) 4-Methoxybenzoylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 8.80 g (56%) gelbe Kristalle vom Schmp. 124–125.5°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.17–6.93 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 3.95 (s, 3H, OCH₃), 3.90–3.50 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.77–2.25 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1020 cm⁻¹ (BF₄).

C₁₁H₁₃BF₄OS₂ (312.2) Ber. C 42.32 H 4.20 Gef. C 42.64 H 4.26

4. *2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3g)*: Entsprechend 1. aus 7.73 g (50 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**; das mit Ether ausfallende farblose Öl kristallisiert nach Dekantieren und Verreiben mit frischem Ether: 4.77 g (31%) farblose Kristalle vom Schmp. 87°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 7.90–7.37 (m, 4H, AA'BB', C₆H₄), 4.07–3.60 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.83–2.30 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S), 2.47 (s, 3H, CH₃). – IR (Nujol): 1020 cm⁻¹ (BF₄). C₁₁H₁₃BF₄S₂ (296.2) Ber. C 44.61 H 4.42 Gef. C 44.42 H 4.37

5. *2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3h)*: Entsprechend Vorschrift 1. aus 8.75 g (50 mmol) 4-Chlorbenzoylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 10.56 g (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 126–127°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether) (Lit.¹⁾ 127°C). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.14–7.67 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.02–3.69 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.81–2.29 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 221.04 (s, C-2), 144.19, 136.29, 131.20, 129.68 (Aryl-C), 34.38 (t, C-4 und C-6), 17.89 (t, C-5). – IR (Nujol): 1025 cm⁻¹ (BF₄).

C₁₀H₁₀BClF₄S₂ (316.6) Ber. C 37.94 H 3.18 Gef. C 37.87 H 3.16

6. *2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3i)*: Analog Vorschrift 1. aus 9.28 g (50 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 13.96 g (85%) orangefarbenes Pulver vom Schmp. 153°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether) (Lit.¹⁾ 151°C). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.72–8.04 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.05–3.75 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.79–2.31 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1520, 1352 (NO₂), 1025 cm⁻¹ (BF₄).

C₁₀H₁₀BF₄NO₂S₂ (327.1) Ber. C 36.71 H 3.08 N 4.28 Gef. C 36.64 H 3.10 N 4.38

7. *2-tert-Butyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3j)*: Nach Verfahren 1. aus 6.03 g (50 mmol) Pivaloylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**; beim Digerieren mit Ether bildet sich eine blaßrosafarbene ölige Phase, die nicht kristallisiert und daher i. Vak. (0.01 Torr/60°C) von Lösungsmittelresten befreit wird: 9.8 g (75%) rosafarbenes Öl. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.85–3.57 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.60–2.18 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S), 1.57 (s, 9H, C(CH₃)₃). – IR (Nujol): 1030 cm⁻¹ (BF₄).

C₈H₁₅BF₄S₂ (262.2) Ber. C 36.65 H 5.77 Gef. C 36.05 H 5.65

8. *2-(1-Adamantyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3k)*: Entsprechend 1. aus 9.93 g (50 mmol) Adamantancarbonsäurechlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 10.93 g (64%) farblose Nadeln vom Schmp. 144–145°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.80–3.52 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.65–1.70 (m, 17H, Adamantyl-H und SCH₂CH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1025 cm⁻¹ (BF₄).

C₁₄H₂₁BF₄S₂ (340.3) Ber. C 49.42 H 6.22 Gef. C 49.69 H 6.27

9. *2-(2-Naphthyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3l)*: Wie im allgemeinen Verfahren 1. beschrieben aus 9.53 g (50 mmol) 2-Naphthalincarbonsäurechlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 10.7 g (64%) gelborangefarbenes Pulver vom Schmp. 181°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.67–8.50 (m, 1H, Naphthyl-1-H), 8.36–7.58 (m, 6H, Naphthyl-3- bis

-8-H), 4.03–3.71 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.80–2.33 (m, 2H, CD-Teil, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). – IR (Nujol): 1050 cm^{-1} (BF_4).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{S}_2$ (332.2) Ber. C 50.62 H 3.94 Gef. C 50.73 H 4.02

10. *2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborat (3m)*: Nach Methode 1. aus 7.03 g (50 mmol) Benzoylchlorid und 4.71 g (50 mmol) 1,2-Ethandithiol (**1b**): 10.46 g (78%) hellgelbes feinkristallines Pulver vom Schmp. $106-107^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Acetonitril/Ether) (Lit. ¹⁾ 108°C). – ¹H-NMR (CD_3CN): $\delta = 8.48-7.68$ (m, 5H, C_6H_5), 4.51 (s, 4H, AA'BB', $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$). – ¹³C-NMR (CD_3CN): $\delta = 233.31$ (s, C-2), 141.57, 131.91, 131.50 (Aryl-C), 45.52 (C-4 und C-5). – IR (Nujol): 1030 cm^{-1} (BF_4).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BF}_4\text{S}_2$ (268.1) Ber. C 40.32 H 3.38 Gef. C 40.52 H 3.36

11. *2-Cyclobutyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3n)*: Nach Methode 1. aus 5.93 g (50 mmol) Cyclobutancarbonsäurechlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**. Die Reaktion wird jedoch bei Raumtemp. durchgeführt, nach 24 h Rühren werden die Solventien i. Vak. (0.01 Torr/ 60°C Badtemp.) entfernt, das zurückbleibende gelborangefarbene Öl wird mehrfach mit absol. Ether digeriert und anschließend i. Vak. (0.01 Torr/ 40°C Badtemp.) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 7.80 g (60%) gelbliches Öl (aus Dichlormethan/Ether). – ¹H-NMR (CD_3CN): $\delta = 4.25-3.72$ (m, AA'XX', 1H, tert. Cyclobutyl-H), 3.77–3.43 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.82–1.85 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). – IR (NaCl): 1130 cm^{-1} (BF_4).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{S}_2$ (260.1) Ber. C 36.94 H 5.04 Gef. C 36.52 H 4.91

12. *1,1,1,7,7,7-Hexaphenyl-2,6-dithiaheptan (6)*: Zur Lösung von 1.37 g (7.0 mmol) 1,3-Dithian in 10 ml trockenem Acetonitril wird unter Kühlen mit Eis/Wasser innerhalb von 5 min eine Lösung von 2.31 g (7.0 mmol) Trityl-tetrafluoroborat (**5**) in 15 ml Acetonitril getropft. Man rührt noch 1 h bei 0°C weiter und läßt dann 1 d bei Raumtemp. stehen. Nach Einengen im Rotationsverdampfer i. Vak. (10 Torr/ 50°C) hinterbleibt eine zähe braune Masse, die ausgiebig mit Ether digeriert wird, allerdings nicht kristallisiert. Anschließend wird mit Ethanol aufgeköcht. Es bildet sich ein farbloses feinkristallines Pulver, das abgesaugt wird: 0.90 g (43%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $205-208^\circ\text{C}$ (aus Dimethylsulfoxid). – ¹H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 8.63-8.03$ (m, 30H, Trityl-H), 3.80 (t, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.50–2.05 (m, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$).

$\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{S}_2$ (592.9) Ber. C 83.06 H 6.12 Gef. C 83.59 H 6.38

6 wird auch bei der analogen Umsetzung mit 2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian und 2-(2-Methylphenyl)-1,3-dithian erhalten.

13. Darstellung der Silylenolether **10**

Alle Silylenolether wurden nach bekannten Verfahren aus den entsprechenden Ketonen **8** mit Chlortrimethylsilan/Triethylamin/Dimethylformamid¹⁹⁾ oder Chlortrimethylsilan/Triethylamin/Natriumiodid/Acetonitril²⁰⁾ synthetisiert. Die Reindarstellung erfolgte durch fraktionierende Destillation i. Vak. mit Vigreux-Kolonnenaufsatz.

14. Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Thioacetale **11** aus **3** und **10**

Zur Suspension bzw. Lösung von 5.0 mmol **3** in 9 ml trockenem Nitromethan gibt man unter Argon und Kühlung (-50°C) tropfenweise eine Lösung von 15 bzw. 20 mmol des Silylenolethers **10** in 15 ml Dichlormethan. Nach beendetem Eintropfen beläßt man noch 30 min bei -40 bis -50°C , läßt dann auf Raumtemp. kommen und rührt noch 18 h weiter. Zur Aufarbeitung hydrolysiert man durch zweimaliges Ausschütteln mit je 30 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, verdünnt mit reichlich Ether und ethert die wäßrige Phase noch zweimal aus. Die vereinigten Etherextrakte werden noch zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. (zunächst 12 Torr/ 50°C , dann 0.01 Torr $50-100^\circ\text{C}$) einge-

dampft. Es hinterbleiben zumeist zähe Öle, die mit Ethanol oder Petrolether (40–60°C) kristallisieren bzw. chromatographisch aufgearbeitet werden.

15. *2-(1,3-Dithian-2-yl)-2,4-dimethyl-3-pentanon (11a)*: Nach Vorschrift 14. aus 8.0 g (38.8 mmol) 1,3-Dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (**3a**) in 45 ml Nitromethan und 11.0 g (58.2 mmol) 2,4-Dimethyl-3-(trimethylsiloxy)-2-penten in 40 ml Dichlormethan. Es hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das durch Vakuumdestillation aufgearbeitet wird: 5.0 g (56%) farbloses zähes Öl vom Sdp. 97–99°C/0.03 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.57 (s, 1H, 2'-H), 3.47–2.70 (m, 5H, CHCO und $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.37–1.73 (, 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.32 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, 3J = 6 Hz, 6H, $(\text{CH}_3)_2$). – IR (KBr): 1700 (C=O), 903 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{OS}_2$ (232.4) Ber. C 56.85 H 8.67 Gef. C 56.58 H 8.81

16. *2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)acetophenon (11b) aus 3b*: Nach Verfahren 14. aus 1.34 g (5 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-hydrogendichlorid (**3b**) und 3.85 g (20 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen; das zähe Rohprodukt kristallisiert mit Ethanol: 1.02 g (65%) farblose perlmutartige Blättchen vom Schmp. 123°C (aus Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.32–7.30 (m, 10H, Aryl-H), 3.74 (s, 2H, CH_2CO), 2.98–2.64 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.20–1.70 (m, 2H, CD-Teil, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). – IR (KBr): 1675 (CO), 908 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (314.5) Ber. C 68.75 H 5.77 Gef. C 69.07 H 5.83

11b aus 3e: Es werden analog zu 16. 1.41 g (5 mmol) **3e** mit 2.88 g (15 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen umgesetzt: 0.99 g (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 123°C (aus Ethanol).

17. *2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-4'-methylacetophenon (11c) aus 3b*: Entsprechend Vorschrift 14. aus 1.34 g (5 mmol) **3b** und 4.13 g (20 mmol) 1-(4-Methylphenyl)-1-(trimethylsiloxy)ethen; es resultiert ein blaßgelbes Öl, das mit Petrolether (50–70°C) kristallisiert: 1.05 g (64%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 88°C (aus wäbrigem Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.29–7.11 (m, 9H, Aryl-H), 3.69 (s, 2H, CH_2CO), 2.96–2.62 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.39 (s, 3H, CH_3), 2.20–1.77 (m, 2H, CD-Teil, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). – IR (KBr): 1686 (CO), 908 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{OS}_2$ (328.5) Ber. C 69.47 H 6.14 Gef. C 69.82 H 6.25

18. *1-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-2-propanon (11d) aus 3b*: Wie in Verfahren 14. angegeben aus 1.34 g (5 mmol) **3b** und 2.61 g (20 mmol) 2-(Trimethylsiloxy)-1-propen. Das Produkt kann nicht ohne teilweise Zersetzung destilliert werden (Sdp. 138–148°C/0.03 Torr) und wird säulen-chromatographisch (Kieselgel GF, Elutionsmittel Chloroform) gereinigt: 0.9 g (71%) farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.15–7.16 (m, 5H, Aryl-H), 3.02 (s, 2H, CH_2CO), 2.90–2.50 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.20–1.68 (m, 2H, CD-Teil, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.78 (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{OS}_2$ (252.4) Ber. C 61.86 H 6.39 Gef. C 62.01 H 6.47

19. *2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-3-pentanon (11e) aus 3b*: Dem Verfahren 14. analog aus 1.34 g (5 mmol) **3b** und 3.17 g (20 mmol) 3-(Trimethylsiloxy)-2-penten. Das Rohöl wird säulen-chromatographisch (Kieselgel GF, Elutionsmittel Chloroform) aufgearbeitet: 0.72 g (51%) blaß-gelbes Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.25–7.28 (m, 5H, Aryl-H), 3.09 (q, 3J = 7 Hz, 1H, CH), 2.87–2.53 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.32–1.63 (m, 4H, CD-Teil und CH_2CO , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.25 (d, 3J = 7 Hz, 3H, CH_3), 0.83 (t, 3J = 7 Hz, 3H, CH_3). – IR (KBr): 1712 (CO), 910 cm^{-1} (Dithian).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OS}_2$ (280.5) Ber. C 64.24 H 7.19 Gef. C 63.73 H 7.15

20. *2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-1-cyclohexanon (11f) aus 3b*: Wie in Vorschrift 14. beschrieben aus 1.34 g (5 mmol) **3b** und 3.53 g (20 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)-1-cyclohexen. Das Roh-

produkt kristallisiert mit Petrolether (40–60°C): 0.90 g (62%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 104°C (aus Petrolether 100–140°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.52–7.42 (m, 5H, Aryl-H), 3.39–3.30 (m, 1H, CHCO), 2.97–2.62 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.6–1.4 (m, 10H, SCH₂CH₂CH₂S und –[CH₂]₄–). – IR (KBr): 1705 cm⁻¹ (CO).

C₁₆H₂₀OS₂ (292.5) Ber. C 65.71 H 6.89 Gef. C 66.03 H 7.01

21. 2-[2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-yl]-1-cyclohexanon (**11g**) aus **3c**: Nach Verfahren 14. aus 2.41 g (8 mmol) **3c** und 5.65 g (32 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)-1-cyclohexen. Das hinterbleibende gelbbraune Öl kristallisiert mit Petrolether (40–60°C); bessere Ausbeuten resultieren jedoch nach Säulenchromatographie (Kieselgel GF; Elutionsmittel Chloroform): 1.25 g (48%) blaßgelbes Pulver vom Schmp. 111°C (aus Petrolether 100–140°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.32–7.20 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 3.31–2.90 (m, 1H, CHCO), 2.90–2.55 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.5–1.15 (m, 10H, SCH₂CH₂CH₂S und –[CH₂]₄–). – IR (KBr): 1718 (CO), 908 cm⁻¹ (Dithian).

C₁₆H₁₉ClOS₂ (326.9) Ber. C 58.79 H 5.86 Gef. C 58.55 H 5.81

22. 2-(2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-yl)acetophenon (**11h**) aus **3d**: Nach Vorschrift 14. aus 1.27 g (5 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylum-hydrogendichlorid (**3d**) und 3.85 g (20 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen: 1.08 g (72%) farblose Nadeln vom Schmp. 134°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.16–7.20 (m, 10H, Aryl-H), 4.35 (s, 2H, CH₂CO), 3.36 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (KBr): 1672 cm⁻¹ (CO).

C₁₇H₁₆OS₂ (300.4) Ber. C 67.96 H 5.37 Gef. C 68.36 H 5.47

23. 3,4-Dihydro-2-(2-phenyl-1,3-dithiolan-2-yl)-1(2H)-naphthalinon (**11i**) aus **3d**: Entsprechend den Angaben unter 14. aus 1.27 g (5 mmol) **3d** und 4.37 g (20 mmol) 3,4-Dihydro-1-(trimethylsiloxy)naphthalin; das Rohprodukt kristallisiert mit Petrolether (40–60°C): 0.64 g (39%) beigefarbene derbe Kristalle vom Schmp. 148°C (aus Petrolether 100–140°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.20–7.10 (m, 5H, Aryl-H), 3.71 (dd, ³J = 4 und 13 Hz, 1H, CHCO), 3.48–2.70 (m, 4H, –[CH₂]₂–), 3.21 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (KBr): 1679 cm⁻¹ (CO).

C₁₉H₁₈OS₂ (326.5) Ber. C 69.90 H 5.56 Gef. C 70.37 H 5.66

11i aus **3m**: Die Umsetzung erfolgt analog 14. mit 2.68 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluorborat (**3m**) und 6.56 g (30 mmol) 3,4-Dihydro-1-(trimethylsiloxy)naphthalin; das hinterbleibende Rohöl kristallisiert mit Ethanol. Nach Umkristallisieren aus reichlich Ethanol werden 2.68 g farblose Kristalle erhalten, die, da sie noch ein Nebenprodukt enthalten, erneut aus 30 ml Petrolether (100–140°C) umkristallisiert werden müssen: 1.52 g (47%) derbe Kristallbüschel vom Schmp. 149–150°C (aus Petrolether 100–140°C).

24. 3,4-Dihydro-2-(2-phenyl-1,3-dithian-2-yl)-1(2H)-naphthalinon (**11j**) aus **3e**: Wie unter 14. aus 2.92 g (10.35 mmol) **3e** und 6.78 g (31.05 mmol) 3,4-Dihydro-1-(trimethylsiloxy)naphthalin; beim Eindampfen i. Vak. (12 Torr) kristallisiert bereits ein farbloses Pulver aus (2.27 g vom Schmp. 154–162°C), das abgesaugt wird und mit Ethanol ausgekocht wird. Das so erhaltene farblose Pulver (Schmp. 183°C) ist analysenrein, kann jedoch gesondert umkristallisiert werden: 1.71 g (49%) prächtig glitzernde perlmuttartige Blättchen von Schmp. 183°C (aus Ethanol/Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.36–7.08 (m, 5H, Aryl-H), 3.41–2.60 (m, 11H, Dithianyl-H und Cycloalkyl-H). – IR (KBr): 1681 (CO), 918 cm⁻¹ (Dithian).

C₂₀H₂₀OS₂ (340.5) Ber. C 70.55 H 5.92 Gef. C 70.95 H 5.98

25. 2-[2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithian-2-yl]acetophenon (**11k**) aus **3f**: Nach Verfahren 14. aus 3.12 g (10 mmol) **3f** und 5.77 g (30 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen; das Rohöl wird säulenchromatographisch (Kieselgel GF; Elutionsmittel Chloroform) aufgearbeitet: 0.22 g (32%) derbe Rhomben vom Schmp. 118°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.12–6.72

(m, 9H, Aryl-H), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 3.70 (s, 2H, CH₂CO), 2.89–2.43 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.16–1.65 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S).

C₁₉H₂₀O₂S₂ (344.5) Ber. C 66.24 H 5.85 Gef. C 66.49 H 5.92

26. *2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-chlorid*: Bei der Umsetzung nach Vorschrift 16. wird intermediär nach vorausgegangenem Lösen das Ausflocken eines gelblichen Produktes beobachtet. Man isoliert den Feststoff rasch durch Aufgießen der Suspension auf eine Argonfritte und trocknet im Argonstrom: blaßgelbes amorphes Produkt vom Schmp. 121–123°C (Zers.) (nach Waschen mit trockenem Ether). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.20–7.40 (m, 5H, Aryl-H), 4.18–3.82 (m, 4H, SCH₂CH₂CH₂S), 3.40–2.80 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S).

C₁₀H₁₁ClS₂ (230.8) Ber. C 52.05 H 4.80 Cl 15.36 Gef. C 51.50 H 4.79 Cl 15.5

27. *S-[3-(1,3-Dithian-2-ylthio)propyl]-thioformiat (12)*: Bei der Umsetzung von **3a** (0.015 mol) mit 1.5 Äquiv. Methylmagnesiumiodid in trockenem Ether (Zugabe von festem **3a** über Dosiertrichter unter Argon) wird nach anschließendem Rückflußerhitzen (1 h) hydrolytisch aufgearbeitet: 0.50 g (13%) farbloses zähes Öl **12** neben 0.20 g (10%) 2-Methyl-1,3-dithian. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.23 (s, 1H, CHO), 4.91 (s, 1H, 2'-H), 3.60–1.60 (m, 12H, Dithianyl-H und –[CH₂]₃–). – IR (KBr): 1658 (CO), 910 cm⁻¹ (Dithian).

C₈H₁₄OS₄ (254.5) Ber. C 37.76 H 5.55 Gef. C 37.89 H 5.78

28. *Hydrolyse von 11b zu 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (13a)*: Im Sinne der „neutralen Quecksilber-Methode“²⁾ werden 1.57 g (5.0 mmol) **11b** mit einer Suspension von 2.98 g (11 mmol) Quecksilber(II)-chlorid und 1.2 g (5.5 mmol) Quecksilber(II)-oxid in 50 ml wäßrigem Methanol (80 Vol.-%) unter heftigem Rühren 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC kontrolliert. Nach üblichem Aufarbeiten hinterbleibt ein blaßrosafarbenes Öl, das rasch kristallisiert (Schmp. 74–77°C): 0.84 g (75%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 78–79°C (aus Methanol) (Lit.²⁶⁾ 78–79°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 16.62 (s, 1H, =COH), 8.38–7.30 (m, 10H, Aryl-H), 6.89 (s, 1H, =CH).

29. *Hydrolyse von 11c zu 1-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-1,3-propandion (13b)*: Entsprechend Verfahren 28. aus 0.99 g (3 mmol) **11c**: 0.54 g (76%) farbloses Pulver vom Schmp. 84°C (aus Methanol) (Lit.²⁷⁾ 84°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 17.0 (s, 1H, =COH), 8.22–7.20 (m, 9H, Aryl-H), 6.83 (s, 1H, =CH), 2.40 (s, 3H, CH₃).

¹⁾ Als I. Mitteil. soll gelten: *I. Stahl* und *I. Kühn*, Chem. Ber. **116**, 1739 (1983).

²⁾ Übersicht: *D. Seebach*, Synthesis **1969**, 17.

³⁾ *B. T. Gröbel* und *D. Seebach*, Synthesis **1977**, 357; *I. Stahl*, ebenda **1981**, 135.

⁴⁾ *C. Lion*, C. R. Acad. Sci., Ser. II **294**, 431 (1982).

⁵⁾ *O. Bayer*, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VII/2b, S. 1894, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.

⁶⁾ *G. R. Pettit* und *E. E. van Tamelen*, Org. React. **12**, 356 (1962); *H. Hauptmann* und *W. F. Walter*, Chem. Rev. **62**, 347 (1962).

⁷⁾ *H. Prinzbach* und *E. Futterer*, Adv. Heterocycl. Chem. **7**, 103 (1966); *J. Nakayama*, *K. Fujiwara* und *M. Hoshino*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 3567 (1976); *H. Behringer*, in Methodicum Chemicum (*F. Korte*), Bd. 4, S. 297, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980; *J. Hocker* und *F. Jonas*, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. E 4, S. 679, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983.

⁸⁾ *K. Arai* und *M. Oki*, Tetrahedron Lett. **1975**, 2183; Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 553 (1976).

⁹⁾ *C. G. Kruse*, *N. L. J. M. Broekhof*, *A. Wijsman* und *A. van der Gen*, Tetrahedron Lett. **1977**, 885.

¹⁰⁾ *E. C. Taylor* und *J. L. La Mattina*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2077; *C. G. Kruse*, *A. Wijsman* und *A. van der Gen*, J. Org. Chem. **44**, 1847 (1979).

¹¹⁾ *E. J. Corey* und *S. W. Walinsky*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8932 (1972).

- ¹²⁾ *I. Paterson* und *L. G. Price*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2829 (1981).
- ¹³⁾ *I. Degani* und *R. Fochi*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 324.
- ¹⁴⁾ Eine ähnliche Synthese mit etherischer HBF_4 wurde kürzlich beschrieben: *J. Klaveness* und *K. Undheim*, *Acta. Chem. Scand., Ser. B* **37**, 258 (1983).
- ¹⁵⁾ ^{13}C -NMR-Übersicht für Carbenium-Ionen: *G. C. Levy* und *G. L. Nelson*, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, 1. Aufl., S. 136, John Wiley and Sons, Inc., New York 1972.
- ¹⁶⁾ *H. Meerwein*, *V. Hederich*, *H. Morschel* und *K. Wunderlich*, *Liebigs Ann. Chem.* **635**, 1 (1960).
- ¹⁷⁾ *J. P. Marino*, in *Topics in Sulfur Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 1, S. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- ¹⁸⁾ *I. Stahl*, Publikation in Vorbereitung.
- ¹⁹⁾ *H. O. House*, *L. J. Czuba*, *M. Gall* und *H. D. Olmstead*, *J. Org. Chem.* **34**, 2324 (1969).
- ²⁰⁾ *P. Cazeau*, *F. Moulines*, *O. Laporte* und *F. Duboudin*, *J. Organomet. Chem.* **201**, C 9 (1980).
- ²¹⁾ *I. Stahl*, Publikation in Vorbereitung.
- ²²⁾ Übersichten: *P. Brownbridge*, *Synthesis* **1983**, 1; *J. K. Rasmussen*, ebenda **1977**, 91.
- ²³⁾ Auch die Spaltung mit HgO/HBF_4 (1 h Rückflußerhitzen) liefert vergleichbare Ausbeuten: *I. Degani*, *R. Fochi* und *V. Regondi*, *Synthesis* **1981**, 51.
- ²⁴⁾ Übersicht: *C. Ferri*, in *Reaktionen der organischen Synthese*, 1. Aufl., S. 412, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- ²⁵⁾ Dieses Salz läßt sich übrigens in 92% Ausbeute mit Natriumboranat zu 2-Phenyl-1,3-dithian reduzieren: *I. Stahl*, unveröffentlichte Versuche.
- ²⁶⁾ *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th. Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland 1977.
- ²⁷⁾ *C. Weygand*, *Liebigs Ann. Chem.* **472**, 176 (1929).

[149/84]