

## 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioleniumsalze, II<sup>1)</sup>

### 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-tetrafluoroborat (**5**) und Sulfurylchlorid (**7**) erhältlichen 1,3-Dithienium- bzw. 1,3-Dithioleniumsalze **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-Dithiolenium Salts, II<sup>1)</sup>

#### Synthesis of Monocyclothioacetalized 1,3-Diketones from Silyl Enol Ethers

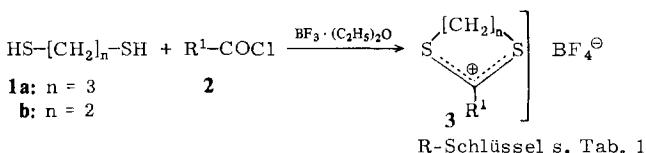
The 1,3-dithienium and 1,3-dithiolenium salts **3**, available from the dithiols **1** or the cyclic thioacetals **4** ( $n = 2, 3$ ) by reaction with the acyl chlorides **2**, trityl tetrafluoroborate (**5**), and sulfuryl chloride (**7**), react in good yields with the silyl enol ethers **10** to give 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<sup>2,3)</sup> zeigen 1,3-Dithiolane, sieht man von Ausnahmen<sup>4)</sup> ab, begrenzten synthetischen Nutzen. Dennoch lassen sich beide cyclische Thioacetalssysteme gleichermaßen gut als Schutzgruppen für Carbonylfunktionen<sup>5)</sup> einführen, *S*-Acetale zeigen dabei gegenüber *O*-Acetalen den Vorzug der Säurebeständigkeit. Auch reduktive Desulfurisierungen cyclischer Thioacetale sind möglich<sup>6)</sup>.

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 realisiert<sup>7)</sup>, 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<sup>8,9)</sup>, einer *S*-Acetal-Spezies mit positiviertem C-2, eröffnete in der Tat interessante präparative Möglichkeiten, hier den experimentellen Einsatz im Sinne eines Acylkation-Äquivalentes<sup>10)</sup>. Die Chemie des 1,3-Dithienium-tetrafluoroborats<sup>11)</sup>, das einige Jahre zuvor synthetisiert worden war und den Grundkörper mit positivem Kohlenstoffatom 2 darstellt, ist bisher allerdings noch wenig untersucht<sup>12)</sup>. Wir haben nun kürzlich einen einfachen präparativen Zugang zu einer Reihe von 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioleniumsalzen gefunden<sup>1)</sup>.

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

die Darstellung von 1,3-Benzoxathiolylum-tetrafluoroboraten<sup>13)</sup> 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)<sup>14)</sup>.



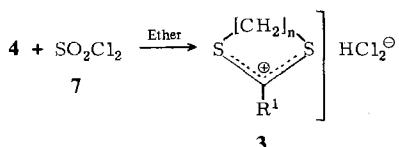
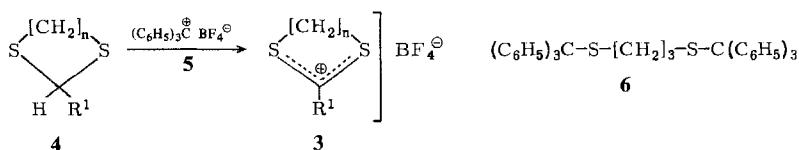
Tab. 1. Synthese von **3** aus **1** und **2** mit Bortrifluorid-Diethyletherat

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

<sup>a)</sup> Auch 2-Furoylchlorid ergibt das analoge 1,3-Dithieniumsalz, letzteres lässt sich aber nicht analysenrein erhalten.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **3e**–**l** zeigen für die geminalen Protonen an C-4/6 des Sechsringes jeweils Multipletts vom AA'BB'-Typ eines AA'BB'CD-Spektrums um  $\delta \approx 3.9$  (CD<sub>3</sub>CN) 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 SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-Fragments. Ähnliches trifft auch für das AA'BB'-Spektrum des 1,3-Dithioliumsalzes **3m** zu, das als breites, nicht aufgelöstes Signal bei  $\delta = 4.5$  (CD<sub>3</sub>CN) erscheint. Der kationischen Struktur der Verbindungen **3** entsprechend werden auch die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen von C-2 bei für stabilisierte Carbenium-Ionen typischem tiefem Feld<sup>15)</sup> ( $\delta \approx 225$ ) gefunden.

Die formale Möglichkeit, ausgehend von den Thioacetalen **4** durch Hydridabstraktion mit Trityl-tetrafluoroborat (**5**)<sup>16)</sup> zu den Salzen **3** zu gelangen, ließ sich bislang lediglich an den unsubstituierten cyclischen Thioacetalen **4** ( $n = 2, 3$ , R<sup>1</sup> = H) experimentell verifizieren<sup>11,17)</sup>.



Eine Übertragung dieser Syntheseariante 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)<sup>7)</sup> 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-Dithiolium-hydrogendifchloride **3** aus den Thioacetalen **4** durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid (7) in guten Ausbeuten erhalten<sup>1)</sup>. 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<sup>⊕</sup>-Bindung geöffnet wird und Konkurrenzprodukte gebildet werden. Auch Brom reagiert zu den kationischen Produkten **3** (Anion =  $Br_3^{(+)}$ )<sup>18)</sup>.

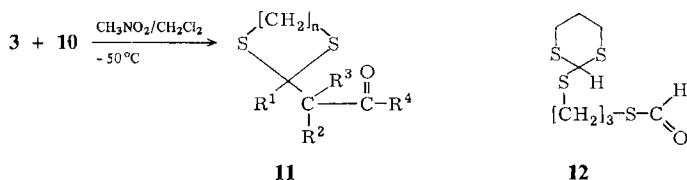
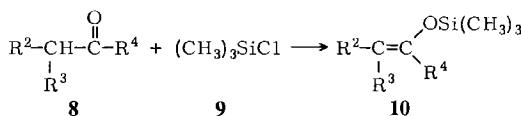
Allen thiostabilisierten Carbeniumsalzen **3** gemeinsam ist eine außerordentlich große Hydrolyseanfälligkeit<sup>1)</sup>. Erwartungsgemäß entspricht ihre Reaktivität jedoch nicht völlig der des 1,3-Dithienium-tetrafluoroborats (**3a**). Sterische Gründe infolge stärkerer räumlicher Abschirmung des Carbeniumzentrums am C-2 sowie erhöhte Resonanzstabilisierung durch Arylsubstitution dürften dafür ausschlaggebend sein. Während z. B. **3a** sich stöchiometrisch mit Silylenolethern als Nucleophilen (−78 °C, kurze Reaktionszeit) umsetzen lässt<sup>12)</sup>, 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.<sup>19)</sup> bzw. *Cazeau* et al.<sup>20)</sup> zahlreiche Silylenolether **10** dargestellt. In der Regel liefert das letztere Verfahren in kürzeren Reaktionszeiten höhere Ausbeuten.

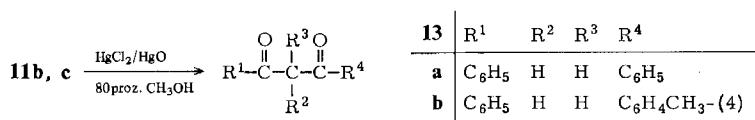
Bei der Umsetzung von **10** mit den Carbeniumsalzen **3** lassen sich sowohl die Hydrogendifchloride **3b–d** als auch die Tetrafluoroborate **3e, f** und **m** in vergleichbar guten Ausbeuten in Nitromethan/Dichlormethan (−50 °C bis Raumtemperatur, 18 h) zu den neuen monocyclothioacetalisierten β-Diketonen **11** umsetzen. Es werden jedoch bei den Tetrafluoroboraten **3e, f, m** mindestens 3 Äquivalente **10**, bei den Hydrogendifchloriden **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** beobachtet<sup>1)</sup> (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 sind<sup>21)</sup>. 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. (%) <sup>a)</sup>
<b>3a</b>	3	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11a</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56
<b>3b</b>	3	HCl <sup>⊖</sup>	<b>11b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65
<b>3b</b>	3	HCl <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -(4)	64
<b>3b</b>	3	HCl <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	71
<b>3b</b>	3	HCl <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51
<b>3b</b>	3	HCl <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	62
<b>3c</b>	3	HCl <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	H		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	48
<b>3d</b>	2	HCl <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11h</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72
<b>3d</b>	2	HCl <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> --(2)	39
<b>3e</b>	3	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63
<b>3e</b>	3	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11j</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> --(2)	49
<b>3f</b>	3	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11k</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	32
<b>3m</b>	2	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	<b>11i</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> --(2)	47

a) Die Ausbeuten beziehen sich auf die analysenreinen Produkte **11**. Die <sup>1</sup>H-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 <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle der Umsetzung von **3b** zeigte (Lösungsmittel: Trideuteriotritromethan), wird zunächst ein Äquivalent Silylenoether **10b** (R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H; R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) durch

das  $\text{HCl}_2$ -Ion protoniert, nachweisbar durch allmähliches Verschwinden der  $\text{HCl}_2$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) keine  $\text{HCl}_2$ -Resonanz mehr, ebenso fehlt im IR-Spektrum (Nujol) die breite  $\text{HCl}_2$ -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 Silylenolethern<sup>22)</sup>, 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  $\text{HgCl}_2/\text{HgO}$  in die zugrundeliegenden  $\beta$ -Diketone **13** gespalten<sup>23)</sup>. Die Carbeniumsalze **3** dürften somit von Bedeutung als Synthone für 1,3-Diketone<sup>24)</sup> sein, sie stellen, wie meine bisherigen Untersuchungen zeigen, nützliche „Acylkation-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 sei den Mikroanalytischen Laboratorien Dr. *E. Pascher* (Bonn) ebenfalls Dank ausgesprochen.

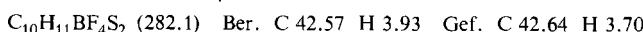
## Experimenteller Teil

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

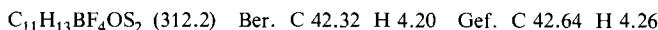
### 1. Allgemeines Darstellungsverfahren für die Carbeniumsalze **3** aus Acylchloriden **2** und Dithiolen **1** in Bortrifluorid-Diethyletherat

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°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  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch rein und können aus Acetonitril/Ether umgefällt werden.

**2. 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (3e)<sup>25)</sup>:** Gemäß der allgemeinen Vorschrift 1. aus 14.06 g (0.100 mol) Benzoylchlorid und 10.82 g (0.100 mol) 1,3-Propandithiol (**1a**). Es bildet sich bereits im Verlaufe der Reaktion ein farbloser kristalliner Niederschlag: 20.4 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 190 – 191°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether) (Lit.<sup>1)</sup> 191°C). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.45 - 7.79$  (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 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,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 221.56$  (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):  $1018 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4^-$ ).

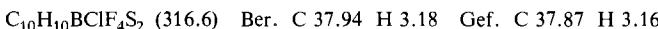


**3. 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3f):** Nach Versuchsführung 1. aus 8.53 g (50 mmol) 4-Methoxybenzoylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 8.80 g (56%) gelbe Kristalle vom Schmp. 124–125.5°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.17–6.93 (m, 4H, AA'XX', C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.95 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.90–3.50 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.77–2.25 (m, 2H, CD-Teil, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S). – IR (Nujol): 1020 cm<sup>-1</sup> (BF<sub>4</sub>).

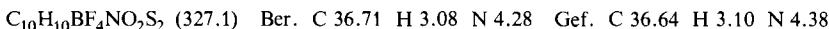


**4. 2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3g):** Entsprechend 1. aus 7.73 g (50 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**; das mit Ether ausfallende farblose Öl kristallisiert nach Dekantieren und Verreiben mit frischem Ether: 4.77 g (31%) farblose Kristalle vom Schmp. 87°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 7.90–7.37 (m, 4H, AA'BB', C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.07–3.60 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.83–2.30 (m, 2H, CD-Teil, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – IR (Nujol): 1020 cm<sup>-1</sup> (BF<sub>4</sub>).  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{S}_2 \quad (\text{296.2}) \quad \text{Ber. C } 44.61 \text{ H } 4.42 \text{ Gef. C } 44.42 \text{ H } 4.37$

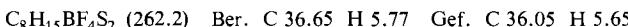
**5. 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3h):** Entsprechend Vorschrift 1. aus 8.75 g (50 mmol) 4-Chlorbenzoylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 10.56 g (67%) farblose Kristalle vom Schmp. 126–127°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether) (Lit.<sup>1)</sup> 127°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.14–7.67 (m, 4H, AA'XX', C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.02–3.69 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.81–2.29 (m, 2H, CD-Teil, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 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<sup>-1</sup> (BF<sub>4</sub>).



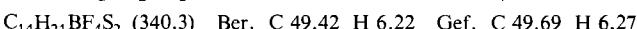
**6. 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3i):** Analog Vorschrift 1. aus 9.28 g (50 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 13.96 g (85%) orangefarbenes Pulver vom Schmp. 153°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether) (Lit.<sup>1)</sup> 151°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.72–8.04 (m, 4H, AA'XX', C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.05–3.75 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.79–2.31 (m, 2H, CD-Teil, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S). – IR (Nujol): 1520, 1352 (NO<sub>2</sub>), 1025 cm<sup>-1</sup> (BF<sub>4</sub>).



**7. 2-tert-Butyl-1,3-dithian-2-ylium-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. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.85–3.57 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.60–2.18 (m, 2H, CD-Teil, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 1.57 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (Nujol): 1030 cm<sup>-1</sup> (BF<sub>4</sub>).

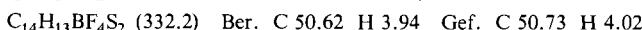


**8. 2-(1-Adamantyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3k):** Entsprechend 1. aus 9.93 g (50 mmol) Adamantancarbonsäurechlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 10.93 g (64%) farblose Nadeln vom Schmp. 144–145°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.80–3.52 (m,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

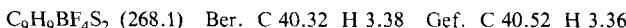


**9. 2-(2-Naphthyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3l):** Wie im allgemeinen Verfahren 1. beschrieben aus 9.53 g (50 mmol) 2-Naphthalincarbonsäurechlorid und 5.41 g (50 mmol) **1a**: 10.7 g (64%) gelborangefarbenes Pulver vom Schmp. 181°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – <sup>1</sup>H-NMR (CD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

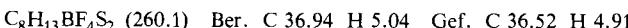
-8-H), 4.03 – 3.71 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.80 – 2.33 (m, 2H, CD-Teil,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ). – IR (Nujol): 1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4^-$ ).



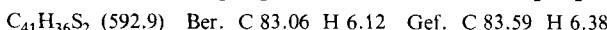
10. *2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylum-tetrafluoroborat (3m)*: Nach Methode 1. aus 7.03 g (50 mmol) Benzoylchlorid und 4.71 g (50 mmol) 1,2-Ethandithiol (**1b**): 10.46 g (78%) hellgelbes feinkristallines Pulver vom Schmp. 106 – 107 °C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether) (Lit.<sup>1)</sup> 108 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.48$  – 7.68 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.51 (s, 4H, AA'BB',  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 233.31$  (s, C-2), 141.57, 131.91, 131.50 (Aryl-C), 45.52 (C-4 und C-5). – IR (Nujol): 1030  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4^-$ ).



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 Röhren 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). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 4.25$  – 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  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4^-$ ).



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 röhrt 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 aufgekocht. Es bildet sich ein farbloses feinkristallines Pulver, das abgesaugt wird: 0.90 g (43%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 205 – 208 °C (aus Dimethylsulfoxid). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>6</sub>]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,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ).



**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**

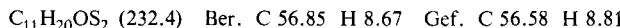
Alle Silylenolether wurden nach bekannten Verfahren aus den entsprechenden Ketonen **8** mit Chlortrimethylsilan/Triethylamin/Dimethylformamid<sup>19)</sup> oder Chlortrimethylsilan/Triethylamin/Natriumiodid/Acetonitril<sup>20)</sup> synthetisiert. Die Reindarstellung erfolgte durch fraktionsweise Destillation i. Vak. mit Vigreux-Kolonnenaufsatz.

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

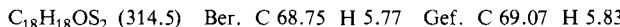
Zur Suspension bzw. Lösung von 5.0 mmol **3** in 9 ml trockenem Nitromethan gibt man unter Argon und Kühlung (– 50 °C) tropfenweise eine Lösung von 15 bzw. 20 mmol des Silylenol ethers **10** in 15 ml Dichlormethan. Nach beendetem Eintropfen beläßt man noch 30 min bei – 40 bis – 50 °C, lässt dann auf Raumtemp. kommen und röhrt 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<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. (zunächst 12 Torr/50 °C, dann 0.01 Torr 50 – 100 °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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.57$  (s, 1H, 2'-H), 3.47–2.70 (m, 5H,  $\text{CHCO}$  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  $\text{cm}^{-1}$  (Dithian).



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-hydrogendifchlorid (**3b**) und 3.85 g (20 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen; das zähe Rohprodukt kristallisiert mit Ethanol: 1.02 g (65%) farblose perlmuttartige Blättchen vom Schmp. 123°C (aus Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.32$ –7.30 (m, 10H, Aryl-H), 3.74 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 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  $\text{cm}^{-1}$  (Dithian).

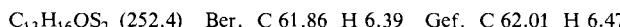


**11b aus 3e**: Es werden analog zu 16. 1.41 g (5 mmol) **3e** mit 2.88 g (15 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen umgesetzt: 0.99 g (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 123°C (aus Ethanol).

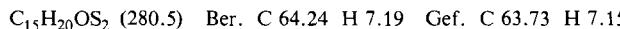
17. *2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-4'-methylacetophenon (11c) aus 3b*: Entsprechend Vorschrift 14. aus 1.34 g (5 mmol) **3b** und 4.13 g (20 mmol) 1-(4-Methylphenyl)-1-(trimethylsiloxy)ethen; es resultiert ein blaßgelbes Öl, das mit Petrolether (50–70°C) kristallisiert: 1.05 g (64%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 88°C (aus wäßrigem Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.29$ –7.11 (m, 9H, Aryl-H), 3.69 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 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,  $\text{CH}_3$ ), 2.20–1.77 (m, 2H, CD-Teil,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ). – IR (KBr): 1686 (CO), 908  $\text{cm}^{-1}$  (Dithian).



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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.15$ –7.16 (m, 5H, Aryl-H), 3.02 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 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,  $\text{CH}_3$ ).

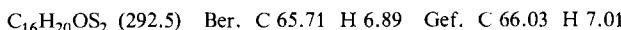


19. *2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-3-pentanon (11e) aus 3b*: Dem Verfahren 14. analog aus 1.34 g (5 mmol) **3b** und 3.17 g (20 mmol) 3-(Trimethylsiloxy)-2-penten. Das Rohöl wird säulen-chromatographisch (Kieselgel GF, Elutionsmittel Chloroform) aufgearbeitet: 0.72 g (51%) blaßgelbes Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.25$ –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  $\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 1.25 (d,  ${}^3J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.83 (t,  ${}^3J = 7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ). – IR (KBr): 1712 (CO), 910  $\text{cm}^{-1}$  (Dithian).

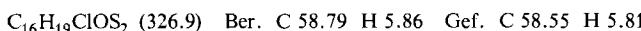


20. *2-(2-Phenyl-1,3-dithian-2-yl)-1-cyclohexanon (11f) aus 3b*: Wie in Vorschrift 14. beschrieben aus 1.34 g (5 mmol) **3b** und 3.53 g (20 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)-1-cyclohexen. Das Roh-

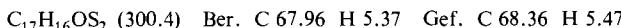
produkt kristallisiert mit Petrolether (40–60°C): 0.90 g (62%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 104°C (aus Petrolether 100–140°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.52$ –7.42 (m, 5 H, Aryl-H), 3.39–3.30 (m, 1 H,  $\text{CHCO}$ ), 2.97–2.62 (m, 4 H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.6–1.4 (m, 10 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$  und  $-[\text{CH}_2]_4-$ ). – IR (KBr): 1705  $\text{cm}^{-1}$  (CO).



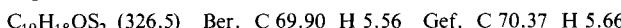
21. 2-[2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-yl]-1-cyclohexanon (**11g**) aus **3c**: Nach Verfahren 14. aus 2.41 g (8 mmol) **3c** und 5.65 g (32 mmol) 1-(Trimethylsiloxy)-1-cyclohexen. Das hinterbleibende gelbbraune Öl kristallisiert mit Petrolether (40–60°C); bessere Ausbeuten resultieren jedoch nach Säulenchromatographie (Kieselgel GF; Elutionsmittel Chloroform): 1.25 g (48%) blaßgelbes Pulver vom Schmp. 111°C (aus Petrolether 100–140°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.32$ –7.20 (m, 4 H, AA'XX',  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.31–2.90 (m, 1 H,  $\text{CHCO}$ ), 2.90–2.55 (m, 4 H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.5–1.15 (m, 10 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$  und  $-[\text{CH}_2]_4-$ ). – IR (KBr): 1705  $\text{cm}^{-1}$  (CO), 908  $\text{cm}^{-1}$  (Dithian).



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-ylium-hydrogendifchlorid (**3d**) und 3.85 g (20 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen: 1.08 g (72%) farblose Nadeln vom Schmp. 134°C (aus Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.16$ –7.20 (m, 10 H, Aryl-H), 4.35 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.36 (s, 4 H, AA'BB',  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ). – IR (KBr): 1672  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

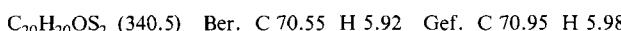


23. 3,4-Dihydro-2-(2-phenyl-1,3-dithiolan-2-yl)-1(2H)-naphthalinon (**11i**) aus **3d**: Entsprechend den Angaben unter 14. aus 1.27 g (5 mmol) **3d** und 4.37 g (20 mmol) 3,4-Dihydro-1-(trimethylsiloxy)naphthalin; das Rohprodukt kristallisiert mit Petrolether (40–60°C): 0.64 g (39%) beigegebene derbe Kristalle vom Schmp. 148°C (aus Petrolether 100–140°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.20$ –7.10 (m, 5 H, Aryl-H), 3.71 (dd,  $^3J = 4$  und 13 Hz, 1 H,  $\text{CHCO}$ ), 3.48–2.70 (m, 4 H,  $-[\text{CH}_2]_2-$ ), 3.21 (s, 4 H, AA'BB',  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ). – IR (KBr): 1679  $\text{cm}^{-1}$  (CO).



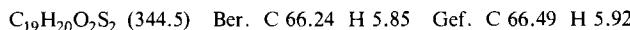
**11i aus 3m:** Die Umsetzung erfolgt analog 14. mit 2.68 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylium-tetrafluoroborat (**3m**) und 6.56 g (30 mmol) 3,4-Dihydro-1-(trimethylsiloxy)naphthalin; das hinterbleibende Rohöl kristallisiert mit Ethanol. Nach Umkristallisieren aus reichlich Ethanol werden 2.68 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). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.36$ –7.08 (m, 5 H, Aryl-H), 3.41–2.60 (m, 11 H, Dithianyl-H und Cycloalkyl-H). – IR (KBr): 1681 (CO), 918  $\text{cm}^{-1}$  (Dithian).

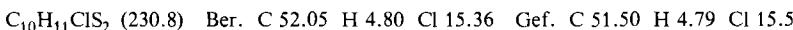


25. 2-[2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithian-2-yl]acetophenon (**11k**) aus **3f**: Nach Verfahren 14. aus 3.12 g (10 mmol) **3f** und 5.77 g (30 mmol) 1-Phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethen; das Rohöl wird säulenchromatographisch (Kieselgel GF; Elutionsmittel Chloroform) aufgearbeitet: 0.22 g (32%) derbe Rhomben vom Schmp. 118°C (aus Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.12$ –6.72

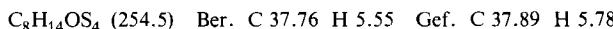
(m, 9H, Aryl-H), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 2.89 – 2.43 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 2.16 – 1.65 (m, 2H, CD-Teil, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S).



26. *2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylium-chlorid*: Bei der Umsetzung nach Vorschrift 16. wird intermediar 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). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.20 – 7.40 (m, 5H, Aryl-H), 4.18 – 3.82 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 3.40 – 2.80 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S).



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. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.23 (s, 1H, CHO), 4.91 (s, 1H, 2'-H), 3.60 – 1.60 (m, 12H, Dithianyl-H und –[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–). – IR (KBr): 1658 (CO), 910 cm<sup>-1</sup> (Dithian).



28. *Hydrolyse von 11b zu 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (13a)*: Im Sinne der „neutralen Quecksilber-Methode“<sup>2)</sup> 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.<sup>26)</sup> 78 – 79°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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.<sup>27)</sup> 84°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.0 (s, 1H, =COH), 8.22 – 7.20 (m, 9H, Aryl-H), 6.83 (s, 1H, =CH), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

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

<sup>2)</sup> Übersicht: *D. Seebach*, Synthesis **1969**, 17.

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

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

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

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

<sup>7)</sup> *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 Chimicum (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.

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

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

<sup>10)</sup> *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).

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

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

[149/84]