

1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioliumsalze, IV<sup>1)</sup>

## 1,3-Dithian-2-ylium-tetrafluoroborate – neue Agenzien zur Synthese von 1-Deuteroaldehyden

*Ingfried Stahl*

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

Eingegangen am 27. August 1984

Die 1,3-Dithian-2-ylium-tetrafluoroborate **3** reagieren in guten Ausbeuten mit Natriumborhydrid (**4**) zu den 1,3-Dithianen **6** und mit -deuterid (**5**) unter Bildung der Vorläufer **7** von 1-deuterierten Aldehyden **8**. Exemplarisch werden drei 1-Deuteroaldehyde **8** durch Dethioacetalisierung von **7** synthetisiert.

### 1,3-Dithienium- and 1,3-Dithiolium Salts, IV<sup>1)</sup>

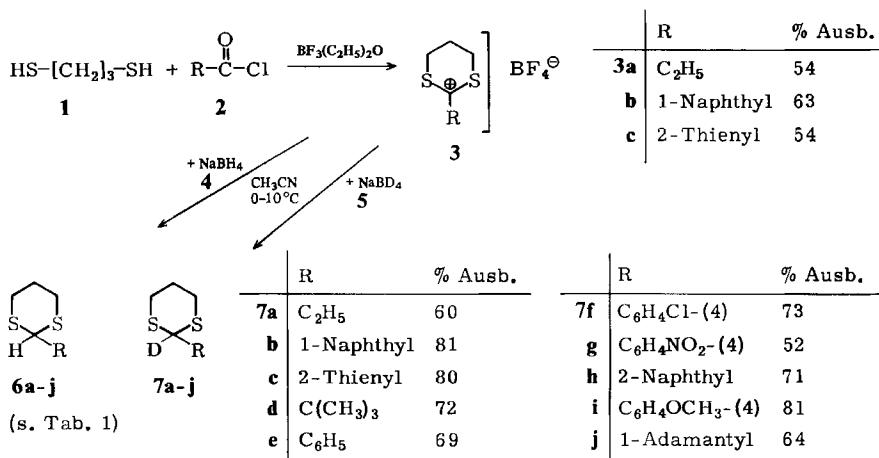
### 1,3-Dithian-2-ylium Tetrafluoroborates – New Agents for the Synthesis of 1-Deuteroaldehydes

The 1,3-dithian-2-ylium tetrafluoroborates **3** react in good yields with sodium borohydride (**4**) to give the 1,3-dithianes **6** and with sodium borodeuteride (**5**) to form the precursors **7** of 1-deuterated aldehydes **8**. Three 1-deuteroaldehydes **8** are synthesized exemplarily by dethioacetalization of **7**.

Dithiostabilisierte Carbeniumsalze lassen sich auf verschiedenen Wegen darstellen<sup>2,3)</sup>. Als präparativ wichtige Verbindungsgruppen haben sich dabei in neuerer Zeit besonders die 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioliumsalze erwiesen<sup>4–10)</sup>, die geeignet sind, im Sinne von „Acylkation-Äquivalenten“ die seit längerem bekannte Chemie cyclischer Thioacetale mit carbanionischen Zentren an C-2<sup>11)</sup> alternativ zu ergänzen. Die Synthese von 1,3-Dithian- und 1,3-Dithiolan-2-ylium-Salzen gelingt aus den entsprechenden cyclischen Thioacetalen durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid<sup>6)</sup> und Brom<sup>12)</sup> sowie durch Direktsynthese aus Säurechloriden und Dithiolen mit HBF<sub>4</sub>/Ether<sup>8)</sup> oder in Bortrifluorid-diethyletherat<sup>9)</sup>. Der „typische“ Hydridabstraktor Trityl-tetrafluoroborat<sup>13)</sup> führt dagegen nur beim unsubstituierten Vertreter 1,3-Dithian zum gewünschten Carbeniumsalz<sup>4,5)</sup>.

Aus zahlreichen 1,3-Dithieniumsalzen **3**, dargestellt in glatter Reaktion aus 1,3-Propandithiol (**1**) und den Acylchloriden **2** in überschüssigem Bortrifluorid-diethyletherat<sup>9)</sup>, habe ich jetzt durch Reduktion mit Natriumborhydrid (**4**)<sup>14)</sup> in wasserfreiem Acetonitril (0–10°C) in guten Ausbeuten die zugrundeliegenden 2-monosubstituierten 1,3-Dithiane **6** erhalten<sup>15)</sup>.

In im wesentlichen gleichermaßen guten Ausbeuten gelang auch die Reduktion der Carbeniumsalze **3** mit Natriumbordeuterid (**5**), die zu den neuen 2-monodeuterierten 1,3-Dithianen **7** führt. Die Produkte **7** stellen „maskierte“ 1-Deuteroal-

Tab. 1. Durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  aus 3 erhaltene 1,3-Dithiane 6

	R	Ausb. (%)	Schmp. (Lösungsmittel) Sdp./Torr	Lit.
<b>6a</b>	$\text{C}_2\text{H}_5$	57	97°C/12	$91^\circ\text{C}/10^{11})$
<b>b</b>	1-Naphthyl	57	152°C (Ethanol)	$\text{--}^{17})$
<b>c</b>	2-Thienyl	76	80°C (Ethanol)	$\text{--}^{17})$
<b>d</b>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	62	108–110°C/12	$61^\circ\text{C}/0.4^{11})$
<b>e</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	65	73°C (Methanol)	$71\text{--}71.5^\circ\text{C}^{11})$
<b>f</b>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}(\text{4})$	70	89°C (Ethanol)	$85\text{--}86^\circ\text{C}^{16})$
<b>g</b>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{--}(\text{4})$	71	145–146°C (Aceton)	—
<b>h</b>	2-Naphthyl	71	115°C (Ethanol)	$\text{--}^{17})$
<b>i</b>	2-Furyl	48	Öl <sup>a)</sup>	
<b>j</b>	1-Adamantyl	61	73°C (Ethanol)	

<sup>a)</sup> Dieses Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel GF<sub>254</sub>, Elutionsmittel Chloroform) isoliert.

dehyde dar, ihre Dethioacetalisierung zu den Carbonylverbindungen ist in der Literatur<sup>18)</sup> ausführlich dokumentiert. 1-Deuteroaldehyde lassen sich, neben anderen Verfahren<sup>19)</sup>, auch über 1,3-Dithian-Carbanionen darstellen<sup>20)</sup>. Nachdem 1,3-Dithian-2-ylium-Salze recht leicht zugänglich sind, dürfte das hier angegebene Deuterierungsverfahren eine Alternative zur 1-Deuteroaldehydsynthese bieten. Dies ließ sich durch die in guten Ausbeuten verlaufende Dethioacetalisierung von **7f, g, h** zu den 1-Deuteroaldehyden **8a, b, c**<sup>21)</sup> auch experimentell demonstrieren. Der Deuterierungsgrad aller hier synthetisierten Deuteroverbindungen betrug an C-2 für **7** bzw. an C-1 für **8a, b, c** jeweils aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse  $97 \pm 2\%$ .

	8	R	% Ausb.
7f, g, h	$\xrightarrow[90\text{proz. CH}_3\text{OH}]{\text{HgCl}_2/\text{HgO}}$	$\text{R}-\text{C}(\text{D})=\text{O}$	
	a	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{(4)}$	68
	b	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-\text{(4)}$	67
	c	2-Naphthyl	67

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. Dank gilt auch Frau G. Fischer für die Durchführung der analytischen Bestimmungen.

## Experimenteller Teil

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

1. *2-Ethyl-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3a)*: Unter Kühlen mit Eis/Wasser und Rühren wird zu einer Lösung von 18.51 g (200 mmol) Propionylchlorid (2a) in 50 ml Bortrifluorid-diethyletherat eine Mischung von 21.64 g (200 mmol) 1,3-Propandithiol (1) in ebenfalls 50 ml Bortrifluorid-etherat getropft. Man lässt anschließend 2 d bei Raumtemp. röhren, destilliert dann die Solventien bei 0.01 Torr ab und digeriert den ölichen Rückstand dreimal mit je 50 ml absol. Ether. Das rohe ölige Carbeniumsalz wird danach bei 0.01 Torr/50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 25.3 g (54%) hellgelbes Öl (aus Dichlormethan/Ether). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 3.89 - 3.51$  (m, 4 H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.25 (q, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.67 – 2.20 (m, 2 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 1.42 (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ). — IR (NaCl):  $1050\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{S}_2$  (234.1) Ber. C 30.78 H 4.74 Gef. C 31.22 H 4.63

2. *2-(1-Naphthyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3b)*: Nach Verfahren 1. aus 16.6 g (50 mmol) 1-Naphthoylchlorid (2b) und 5.4 g (50 mmol) 1 in insgesamt 25 ml Bortrifluorid-etherat. Man erwärmt 18 h auf 50°C, versetzt dann bei Raumtemp. unter Rühren mit überschüssigem wasserfreiem Ether und isoliert das auskristallisierende orangefarbene Carbeniumsalz unter Argon in einer Glasfritte. Es wird bis zur Gewichtskonstanz im Argonstrom getrocknet. Das Rohprodukt ist bereits  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein: 10.53 g (63%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 166°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.56 - 7.50$  (m, 7 H,  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 4.08 – 3.70 (m, 4 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.89 – 2.36 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ). — IR (KBr):  $1028\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{S}_2$  (332.2) Ber. C 50.62 H 3.94 Gef. C 50.97 H 3.88

3. *2-(2-Thienyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3c)*: Entsprechend 2. aus 7.33 g (50 mmol) 2-Thiophencarbonylchlorid (2c) und 5.4 g 1. Es wird 18 h auf 40°C erwärmt. Aus der gelben Lösung fällt beim Abkühlen bereits das gelbe kristalline Carbeniumsalz 3c aus. Nachgefällt wird mit absol. Ether: 7.76 g (54%) gelbe Nadeln vom Schmp. 174°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 8.50 - 7.55$  (m, 3 H,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 3.93 – 3.62 (m, 4 H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.82 – 2.30 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ). — IR (Nujol):  $1030\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4$ ).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{BF}_4\text{S}_3$  (288.2) Ber. C 33.35 H 3.15 Gef. C 33.18 H 3.08

4. *Reduktion der 1,3-Dithian-2-ylium-tetrafluoroborate 3 mit Natriumborhydrid (4)*: Unter Innentemperaturkontrolle und heftigem Rühren wird zu einer Lösung von 3 (10 mmol) in 30 ml wasserfreiem Acetonitril portionsweise gepulvertes Natriumborhydrid (0.435 g,

11.5 mmol) gegeben. Es wird mit Eis/Wasser gekühlt, die Innentemp. wird  $< 10^\circ\text{C}$  gehalten. Nach beendeter Zugabe – mittlerweile ist die Lösung zumeist völlig entfärbt – lässt man noch 20 min bei  $5^\circ\text{C}$  weiterröhren und gießt dann auf Eiswasser. Direkt ausfallende Produkte werden abgesaugt, in allen übrigen Fällen wird dreimal mit Ether extrahiert, die organische Phase zweimal mit 20 ml Natronlauge (5 Gew.-%) und dreimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wird bei 12 Torr eingedampft und anschließend fraktioniert i. Vak. destilliert oder direkt umkristallisiert (s. Tab. 1).

5. *Reduktion der 1,3-Dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3) mit Natriumborodeuterid (5):* Analog 4. unter Zugabe von 0.48 g (11.5 mmol) Natriumborodeuterid.

6. *2-Deutero-2-ethyl-1,3-dithian (7a):* Nach Verfahren 5. aus 2.34 g (10 mmol) 3a: 0.90 g (60%) farbloses Öl vom Sdp.  $98\text{--}99^\circ\text{C}/12$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.11\text{--}2.66$  (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.46–1.51 (m, q, 4H,  $\text{CH}_2$  und  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 1.08 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{DS}_2$  (149.3) Ber. C 48.27 H/D 8.78 Gef. C 47.90 H/D 8.60

7. *2-Deutero-2-(1-naphthyl)-1,3-dithian (7b):* Nach Methode 5. aus 3.32 g (10 mmol) 3b; der ausfallende Niederschlag wird direkt abgesaugt: 2.00 g (81%) farblose Nadeln vom Schmp.  $152^\circ\text{C}$  (aus Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.65\text{--}7.25$  (m, 7H,  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 3.50–2.65 (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.38–1.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{DS}_2$  (247.4) Ber. C 67.97 H/D 6.11 Gef. C 68.31 H/D 5.92

8. *2-Deutero-2-(2-thienyl)-1,3-dithian (7c):* Entsprechend 5. aus 2.88 g (10 mmol) 3c: 1.62 g (80%) farblose Blättchen vom Schmp.  $80^\circ\text{C}$  (aus Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.54\text{--}6.94$  (m, 3H,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ), 3.23–2.73 (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.32–1.74 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{DS}_3$  (203.4) Ber. C 47.25 H/D 5.45 Gef. C 47.44 H/D 5.27

9. *2-tert-Butyl-2-deutero-1,3-dithian (7d):* In Analogie zu 5. aus 2.62 g (10 mmol) 2-tert-Butyl-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3d): 1.28 g (72%) farbloses Öl vom Sdp.  $108\text{--}110^\circ\text{C}/12$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.10\text{--}2.80$  (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.25–1.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.10 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{DS}_2$  (177.4) Ber. C 54.18 H/D 9.66 Gef. C 54.42 H/D 9.53

10. *2-Deutero-2-phenyl-1,3-dithian (7e):* Nach Vorschift 5. aus 2.82 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3e); mit Eis/Wasser fällt ein farbloses Produkt aus: 1.36 g (69%) farblose derbe Kristalle vom Schmp.  $73^\circ\text{C}$  (aus Methanol) (Lit.<sup>20)</sup> 68.8 bis  $69.8^\circ\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.77\text{--}7.23$  (m, 5H, Ph), 3.28–2.70 (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.42–1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{DS}_2$  (197.3) Ber. C 60.86 H/D 6.64 Gef. C 60.93 H/D 6.47

11. *2-(4-Chlorphenyl)-2-deutero-1,3-dithian (7f):* Entsprechend 5. aus 3.17 g (10 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3f); mit Eis/Wasser fällt ein farbloses Produkt aus: 1.70 g (73%) feine Nadeln vom Schmp.  $88^\circ\text{C}$  (aus Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.66\text{--}7.20$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.25–2.72 (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.37–1.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{DClS}_2$  (231.8) Ber. C 51.82 H/D 5.22 Gef. C 51.83 H/D 5.04

12. *2-Deutero-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dithian (7g):* Nach Methode 5. aus 3.27 g (10 mmol) 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3g); beim Gießen auf Eis/Wasser fällt ein gelblichbrauner Niederschlag aus: 1.27 g (52%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp.  $145^\circ\text{C}$  (aus Aceton). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.47\text{--}7.59$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.29–2.77 (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.43–1.59 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{DNO}_2\text{S}_2$  (242.3) Ber. C 49.56 H/D 4.99 N 5.78  
Gef. C 49.57 H/D 4.83 N 5.54

13. *2-Deutero-2-(2-naphthyl)-1,3-dithian (7h)*: Gemäß Vorschrift 5. aus 3.32 g (10 mmol) 2-(2-Naphthyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3h): 1.76 g (71%) farblose glitzernde Nadeln vom Schmp. 115°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.20 - 7.29$  (m, 7H,  $\text{C}_{10}\text{H}_7$ ), 3.30 – 2.72 (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.37 – 1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{DS}_2$  (247.4) Ber. C 67.97 H/D 6.11 Gef. C 68.21 H/D 5.92

14. *2-Deutero-2-(4-methoxyphenyl)-1,3-dithian (7i)*: Nach 5. aus 3.12 g (10 mmol) 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3i); es fällt ein farbloser kristalliner Stoff aus: 1.84 g (81%) farblose Nadeln vom Schmp. 118°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.66 - 6.72$  (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.23 – 2.67 (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.36 – 1.62 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{DOS}_2$  (227.4) Ber. C 58.11 H/D 6.65 Gef. C 58.42 H/D 6.48

15. *2-(1-Adamantyl)-2-deutero-1,3-dithian (7j)*: Entsprechend 5. aus 3.40 g (10 mmol) 2-(1-Adamantyl)-1,3-dithian-2-ylium-tetrafluoroborat (3j); es fällt ein Kristallisat aus, das direkt abgesaugt wird: 1.63 g (64%) farblose feine Nadeln vom Schmp. 74°C (aus Ethanol). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.15 - 2.82$  (m, 4H,  $\text{SCH}_2$ ), 2.36 – 1.57 (m, 17H, Adamantyl-H und  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{DS}_2$  (255.5) Ber. C 65.82 H/D 9.07 Gef. C 66.13 H/D 8.97

16. *Dethioacetalisierung der 2-Deutero-1,3-dithiane 7 zu den 1-Deuteroaldehyden 8<sup>21)</sup>*: In Anlehnung an das Verfahren von Seebach et al.<sup>20)</sup> werden 5 mmol 7 mit einer Suspension von 0.98 g (4.5 mmol) Quecksilber(II)-oxid und 2.72 g (10 mmol) Quecksilber(II)-chlorid in 30 ml wäßrigem Methanol (90 Vol.-%) unter heftigem Rühren 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC kontrolliert. Der Niederschlag wird abgesaugt, die organisch-wäßrige Phase mit 100 ml Ether aufgenommen und der Thiolat-Niederschlag zusätzlich mit Ether extrahiert. Die vereinigten Phasen werden dann mit 150 ml Wasser versetzt, die etherische Phase wird abgetrennt und dreimal mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Die festen Rohprodukte sind bereits  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein und lassen sich bequem umkristallisieren.

17. *4-Chlor- $\alpha$ -deuteroibenzoaldehyd (8a)*: Entsprechend Verfahren 16. aus 1.16 g (5 mmol) 7f: 0.48 g (68%) feine farblose Nadeln vom Schmp. 50°C (aus Petrolether 40 bis 60°C) (Lit.<sup>22)</sup> 47°C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.18 - 7.50$  (m, AA'XX', 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). — IR (Nujol): 2100, 2050 (C – D), 1671  $\text{cm}^{-1}$  (C = O).

18.  *$\alpha$ -Deutero-4-nitrobenzoaldehyd (8b)*: Nach der allgemeinen Methode 16. aus 1.21 g (5 mmol) 7g: 0.51 g (67%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 108°C (aus Petrolether 100 – 140°C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.71 - 8.05$  (m, AA'XX', 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). — IR (Nujol): 2120, 2055 (C – D), 1675  $\text{cm}^{-1}$  (C = O).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{DNO}_3$  (152.1) Ber. C 55.27 H/D 3.97 N 9.21  
Gef. C 55.14 H/D 3.99 N 9.11

19.  *$\alpha$ -Deutero-2-naphthalincarbaldehyd (8c)*: Nach Vorschrift 16. aus 1.24 g (5 mmol) 7h: 0.53 g (67%) farbloses mikrokristallines Pulver vom Schmp. 63°C (aus Petrolether 50 – 70°C) (Lit.<sup>23)</sup> 53 – 54°C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.55 - 7.50$  (m, 7H, Naphthyl-H). — IR (Nujol): 2095, 2045 (C – D), 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C = O).

- <sup>1)</sup> III. Mitteil.: *I. Stahl*, *Chem. Ber.* **118**, 3159 (1985), vorstehend.
- <sup>2)</sup> Übersicht: *H. Prinzbach* und *E. Futterer*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **7**, 103 (1966).
- <sup>3)</sup> *J. P. Marino*, in *Topics in Sulfur Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 1, S. 23, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- <sup>4)</sup> *E. J. Corey* und *S. W. Walinsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8932 (1972).
- <sup>5)</sup> *I. Paterson* und *S. G. Price*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2829 (1981).
- <sup>6)</sup> *I. Stahl* und *I. Kühn*, *Chem. Ber.* **116**, 1739 (1983).
- <sup>7)</sup> *J. Klaveness* und *K. Undheim*, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **37**, 258 (1983).
- <sup>8)</sup> *J. Klaveness* und *K. Undheim*, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **37**, 687 (1983).
- <sup>9)</sup> *I. Stahl*, *Chem. Ber.* **118**, 1798 (1985).
- <sup>10)</sup> *T. Okuyama*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2665 (1982); *T. Okuyama*, *W. Fujiwara* und *T. Fueno*, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 657 (1984).
- <sup>11)</sup> Übersicht: *D. Seebach*, *Synthesis* **1969**, 17.
- <sup>12)</sup> *I. Stahl*, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>13)</sup> *H. Meerwein*, *V. Hederich*, *H. Morschel* und *K. Wunderlich*, *Liebigs Ann. Chem.* **635**, 1 (1960).
- <sup>14)</sup> Übersicht über Anwendung von komplexen Borhydriden: *E. Schenker*, *Angew. Chem.* **73**, 81 (1961).
- <sup>15)</sup> Entsprechende Reduktionen von 1,3-Benzoxathioliump-Salzen sind beschrieben: *I. Degani* und *R. Fochi*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 323.
- <sup>16)</sup> *H. T. Kalff* und *E. Havinga*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 467 (1966).
- <sup>17)</sup> *Hoffmann-La Roche AG* (Erf. *H. Ramuz*), Ger. Offen. 2,460,593 (3. Juli 1975) [Chem. Abstr. **83**, P 179 076 (1975)].
- <sup>18)</sup> Übersicht über Hydrolysemethoden: *B. T. Gröbel* und *D. Seebach*, *Synthesis* **1977**, 357.
- <sup>19)</sup> *R. Sustmann*, in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. E 3, S. 669, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- <sup>20)</sup> *D. Seebach*, *B. W. Erickson* und *G. Singh*, *J. Org. Chem.* **31**, 4303 (1966).
- <sup>21)</sup> Ergänzt bei der Korrektur am 9. November 1984.
- <sup>22)</sup> *M. Fetizon*, *Y. Henry*, *N. Moreau* und *G. Moreau*, *Tetrahedron* **29**, 1011 (1973).
- <sup>23)</sup> *V. P. Senthilnathan* und *M. S. Platz*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5503 (1981).

[268/84]