

Synthese stabiler Carbeniumsalze aus cyclischen Thioacetalen – 1,3-Dithienium- und 1,3-Dithioleniumsalze

*Ingfried Stahl** und *Ilse Kühn*

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

Eingegangen am 7. September 1982

Umsetzung der 2-substituierten 1,3-Dithiane **1** ($n = 3$) bzw. der entsprechenden 1,3-Dithiolane **1** ($n = 2$) mit Sulfurylchlorid (**2**) unter strengem Feuchtigkeitsausschluß ergibt die neuen hydrolyseempfindlichen 1,3-Dithienium- bzw. 1,3-Dithiolenium-hydrogendichloride **3**, die sich mit Bortrifluorid-Diethylether-Komplex in die weniger empfindlichen Tetrafluoroborate **5** überführen lassen. Hydrolyse von **3a** ergibt die beiden Thiolester **6a** und **7a**. Konstitutionsbeweisend für **6a** ist dessen Synthese aus 1,3-Propandithiol (**8**) und Benzoylchlorid (**9**).

Synthesis of Stable Carbenium Salts from Cyclic Thioacetals – 1,3-Dithienium- and 1,3-Dithiolenium Salts

The reaction of the 2-substituted 1,3-dithianes **1** ($n = 3$) and the analogous 1,3-dithiolanes **1** ($n = 2$) with sulfuryl chloride (**2**) with strict exclusion of moisture leads to the new 1,3-dithienium and 1,3-dithiolenium hydrogendichlorides **3**, respectively. – Compounds **3** are extremely hygroscopic and hydrolyzable, can be, however, derivated with boron trifluoride diethyl etherate to the less sensitive tetrafluoroborates **5**. Hydrolysis of **3a** yields the two thioesters **6a** and **7a**. The structure of **6a** is confirmed by its synthesis from 1,3-propanedithiol (**8**) and benzoyl chloride (**9**).

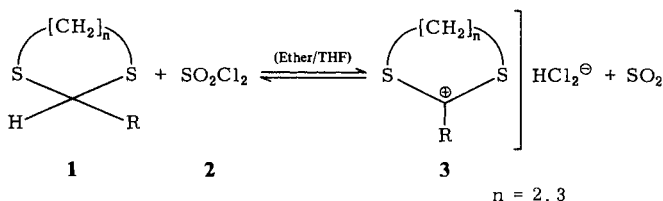
Der synthetische Nutzen cyclischer Thioacetale ist vor allem in den letzten Jahren vielfach bewiesen worden. Hauptinteresse haben dabei die Synthon-Eigenschaften der 1,3-Dithiane^{1,2} gefunden, da via Metallierung am Kohlenstoffatom 2 „nucleophile Acylierungen“ möglich werden. Der Thioacetalrest läßt sich durch eine Reihe wirkungsvoller Dethioacetalisierungsreagenzien²⁾ leicht vollständig wieder entfernen, so daß nach Abschluß einer mehrstufigen Reaktion die zuvor „maskierte“ Carbonylgruppe, die gewissermaßen als „Acylianion-Äquivalent“ fungierte, wieder freigesetzt werden kann. Unter gewissen Voraussetzungen sind auch 1,3-Dithiolane der Alkylierung an C-2 zugänglich³⁾. Beiden cyclischen Thioacetalssystemen gemeinsam ist jedoch die gute Schutzgruppenwirkung für Carbonylfunktionen⁴⁾, wobei S-Acetale infolge ihrer Säurebeständigkeit den O-Acetalen bei bestimmten Synthesen vorzuziehen sind.

Relativ wenig dagegen ist bisher bekannt zur Synthese und Reaktivität von cyclischen Thioacetalen mit *positiviertem* oder gar *positivem* Reaktionszentrum am Kohlenstoffatom 2. Als erste Verbindung mit positiviertem C-2 wurde 2-Chlor-1,3-dithian dargestellt^{5,6)}, dessen Synthon-Eigenschaften im Sinne eines Formylkation-Äquivalentes sich ebenfalls experimentell verifizieren ließen⁷⁾. Einige Jahre zuvor war bereits mit dem 1,3-Dithienium-tetrafluoroborat⁸⁾ – erhältlich aus 1,3-Dithian durch Hydridabstraktion mit Trityl-tetrafluoroborat – ein Vertreter mit Carbeniumstruktur an C-2 synthetisiert worden⁹⁾. Unsere Fragestellung galt daher der Darstellbarkeit weiterer modifizierter cyclischer Thioacetale – sowohl vom Typ des 1,3-Dithians als auch

des 1,3-Dithiolans – die über positiv polarisierte oder kationische Zentren am Kohlenstoffatom 2 verfügen. Solche Verbindungen könnten als potentielle „Acylation-Äquivalente“ neue präparative Möglichkeiten der Chemie cyclischer Thioacetale eröffnen.

2-Substituierte 1,3-Dithiane **1** ($n = 3$) bzw. 1,3-Dithiolane **1** ($n = 2$) bilden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß und Inertgas bei 0°C mit Sulfurylchlorid (**2**) innerhalb einiger Minuten bis zu mehreren Stunden bei Raumtemperatur kristalline Niederschläge, die 1,3-Dithian-2-ylum- bzw. 1,3-Dithiolan-2-ylum-hydrogendichloride **3**.

Die Umsetzungen von **1** zu **3** ergeben in wasserfreiem Ether oder Tetrahydrofuran die besten Ausbeuten und die reinsten Produkte. Geringere Ausbeuten werden in Chloroform erhalten. Alle Carbeniumsalze **3** müssen unter Inertgas isoliert werden und können aus wasserfreiem Acetonitril bzw. Acetonitril/Ether umkristallisiert werden.



Tab. 1. Dargestellte Carbeniumsalze **3** aus **1**

| | n | R | Ausb. (%) ^{a)} | | n | R | Ausb. (%) ^{a)} | | |
|-----------|-----------|---|--|----|-----------|-----------|-------------------------|--|------------------|
| 1a | 3a | 3 | C ₆ H ₅ | 68 | 1f | 3f | 2 | C ₆ H ₄ NO ₂ -(4) | 74 |
| 1b | 3b | 3 | C ₆ H ₄ Cl-(4) | 64 | 1g | 3g | 2 | C ₆ H ₄ CH ₃ -(4) | 60 |
| 1c | 3c | 3 | C ₆ H ₄ NO ₂ -(4) | 55 | 1h | 3h | 2 | C(CH ₃) ₃ | 88 |
| 1d | 3d | 2 | C ₆ H ₅ | 91 | 1i | 3i | 2 | 1-Naphthyl | 32 ^{b)} |
| 1e | 3e | 2 | C ₆ H ₄ Cl-(4) | 79 | | | | | |

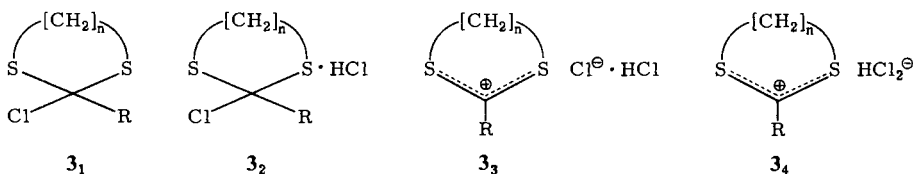
^{a)} Die Umsetzungen mit 2-(9-Anthryl)-1,3-dithiolan, 2-Isopropyl-1,3-dithiolan und 2-Methyl-1,3-dithian führten nicht zu kristallisierten Salzen **3**. – ^{b)} Ausbeute aus dem Derivat **5i** hochgerechnet; das Rohprodukt **3i** ist nicht analysenrein.

Die Basisreaktion **1** + **2** → **3** stellt im Prinzip eine weitere der schon lange bekannten α-Chlorierungen von Thioverbindungen dar, die durch **2** möglich sind^{10,11)}. Solche Reaktionen verlaufen über S-Chlorsulfoniumchloride als Zwischenstufe^{6,11)}. Unter HCl-Abspaltung, so wiesen C. G. Kruse et al.⁶⁾ am System des 1,3-Dithians (**1**, $n = 3$, R = H) ¹H-NMR-spektroskopisch nach, wird die Stufe eines S-Chlorsulfurans durchlaufen, aus der sich allmählich durch 1,2-Verschiebung die α-Chlorthioverbindung als Hauptprodukt bildet.

Bei den von uns nun durchgeführten α-Chlorierungen von **1** mit **2** erhielten wir überraschend *keine* Verbindungen mit an C-2 kovalent gebundenem Chlor (**3₁**). Die analytischen Bestimmungen ergeben jeweils 1 Molekül HCl zusätzlich zu Struktur **3₁** und lassen sich im Prinzip durch die Strukturen **3₂**, **3₃** als auch **3₄** beschreiben.

Daß in der Tat **3₄** die Strukturverhältnisse korrekt wiedergibt (die positive Ladung ist im Kation auf die beiden Schwefelatome delokalisiert), läßt sich durch folgende Befunde

belegen: Alle synthetisierten Verbindungen verlieren auch bei mehrstündigem Belassen im Hochvakuum (0.01 Torr) keinen Chlorwasserstoff, selbst dann nicht, wenn ein KOH-Absorber-Röhrchen nachgeschaltet wird¹²⁾. Für salzartige Strukturen spricht auch das Löslichkeitsverhalten der Verbindungen **3**, die in Ether unlöslich sind, sich aber andererseits in polaren Solventien wie Acetonitril oder Dimethylsulfoxid lösen, in letzterem unter allmählicher Zersetzung.



Eindeutige Argumente erbringen auch die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten. Während die geminalen Protonen an C-4/6 des 2-Chlordithians, also des Thioacetals mit kovalent gebundenem Chloratom an C-2, im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta \approx 3.2$ (CDCl₃) erscheinen⁵⁾ und damit, verglichen mit den C-4/6-Protonen der Basisverbindung 1,3-Dithian¹³⁾, um nur etwa 0.3 ppm paramagnetisch verschoben sind, zeigen die entsprechenden α -Protonen von **3** – ebenfalls bezogen auf die Resonanzen der zugrundeliegenden Thioacetale – deutliche Tieffeldverschiebungen. So findet man die C-4/6-Protonen der 1,3-Dithieniumsalze **3a–c** um $\delta = 3.9$ (CD₃CN) und damit – verglichen mit den Ausgangsdithianen – um durchschnittlich 0.9 ppm zu tieferem Feld verschoben. Entsprechendes gilt auch für das 1,3-Dithiolansystem ($\Delta\delta \approx 1.2$), die α -Protonen an C-4/5 der Verbindungen **3d–i** liefern ein Pseudosingulett (AA'BB'-Typ)¹⁴⁾ um $\delta = 4.5$ (CD₃CN). Bei den Verbindungen **3a–c** werden zudem auch die C-5-Protonen (CD-Teil eines AA'BB'/CD-Spektrums)¹⁵⁾ paramagnetisch beeinflusst ($\Delta\delta \approx 0.3$). Der paramagnetische Verschiebungseffekt überträgt sich auch auf die Resonanz der Arylprotonen bei **3a, b, c, d, e, f** und **g** als Folge der positiven Ladung an C-2. Eine zusätzliche Mesomeriestabilisierung der Kationen ergibt sich durch die Natur der Substituenten R (R = Phenyl, substituiertes Phenyl, 1-Naphthyl)¹⁶⁾.

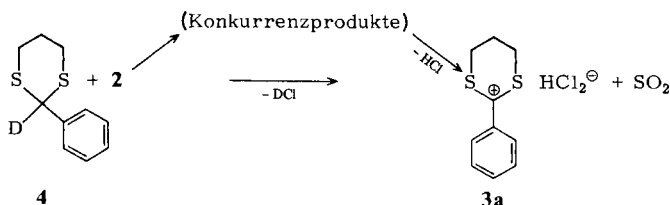
In Übereinstimmung mit den diskutierten kationischen Strukturen **3₃** oder **3₄** findet man – wie wir exemplarisch anhand der Spektren von **3a, e** und **h** zeigen konnten – die ¹³C-NMR-Resonanz von C-2 bei für Kationen typischem Feld ($\delta \approx 215$)^{17,18)}.

Die Struktur des Anions in **3** als Hydrogendichlorid (HCl₂⁻) läßt sich durch zwei IR-spektroskopische Befunde belegen. Vermißt man **3** als Suspension in Nujol (Phase: Caesiumiodid, Probenbereitung unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in der Glove-Box), so findet man keine Absorption für molekulares HCl¹⁹⁾. Andererseits wird ab etwa $\tilde{\nu} = 1300 \text{ cm}^{-1}$ zu tieferen Wellenzahlen (bis etwa 600 cm^{-1}) ein extrem breites Absorptionskontinuum gefunden – manchmal sind auch zwei Bandenmaxima erkennbar – das den Schwingungen der HCl₂-Einheit zugeordnet werden muß, wie bei anderen Hydrogendichloriden großer Kationen ebenfalls gefunden wurde^{20–23)}.

Bisher am ausführlichsten IR-spektroskopisch untersucht wurden die schon sehr lange bekannten Hydrogendichloridsalze vom Typ [R₄N⁺] [ClHCl⁻]²⁴⁾, wobei – je nach Struktur des Tetraalkylammoniumions – linearsymmetrische (mit einem symme-

trisch zwischen den Cl-Ionen gelagerten Proton) und nicht linearsymmetrische HCl_2 -Strukturen abgeleitet wurden²²⁾. IR-Bandenform und -lage unserer Salze **3** ähneln dabei den IR-Spektren derjenigen quartären Ammoniumsalze, für die linearsymmetrische $[\text{ClHCl}]$ -Strukturen festgestellt wurden. Das breite Absorptionskontinuum in den IR-Spektren von **3** dürfte dabei von der Biegeschwingung sowie der antisymmetrischen Valenzschwingung des Anions herrühren.

Um einen zusätzlichen Strukturbeweis für das Hydrogendichlorid-Anion in **3** zu erbringen, haben wir versucht, den IR-Isotopenshift durch Einführung des DCl_2 -Anions – der eine signifikante Bandenverschiebung zu tieferen Wellenzahlen ergeben sollte²³⁾ – zu nutzen. Dazu synthetisierten wir nach *D. Seebach et al.*²⁵⁾ [2-D]-2-Phenyl-1,3-dithian (**4**) und setzten es analog zu den Synthesen von **3** mit **2** um. Um Protonentransferreaktionen mit dem Lösungsmittel (Ether oder THF) auszuschließen, wählten wir Deuteriochloroform als Solvens. **3a** bildet sich aus **1a** in diesem Medium mit 48% Ausbeute. Überraschenderweise war jedoch aus **4** unter sonst gleichen Bedingungen in einer Ausbeute von 8% wiederum nur das Hydrogendichlorid **3a** zu isolieren. Wie sich durch Vergleich der Reaktionen **1a** bzw. **4** im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment klar zeigen ließ, führen die beiden Dithiane zu sehr unterschiedlichen Produktverhältnissen. Daß **4** eine erheblich geringere Ausbeute des Kations von **3a** liefert, ist eindeutig eine Folge des primären kinetischen Isotopeneffektes, nach dem – ausgehend von der *S*-Chlorsulfoniumsalzstufe – die C–D-Bindung an C-2 in **4** erheblich langsamer gelöst wird als die entsprechende C–H-Bindung in **1a**. Somit laufen die Konkurrenzreaktionen bei **4** – wie z. B. die α -Chlorierung an C-4/6 – schneller ab, und es kann dennoch durch hierbei freigesetztes HCl die Bildung des sehr gut kristallisierenden Salzes **3a** auch aus der an C-2 deuterierten Verbindung **4** erfolgen.



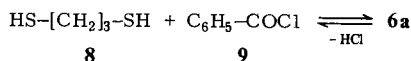
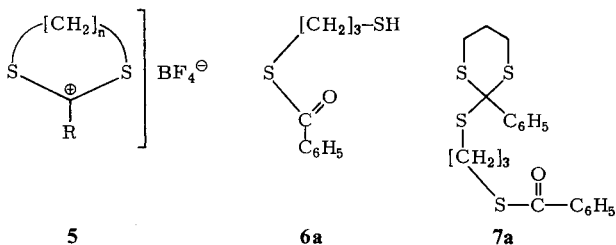
Im übrigen konnten wir bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgten Reaktion **1a** \rightarrow **3a** (CDCl_3) auch die Stufe des *S*-Chlorsulfoniumchlorids nachweisen, das H-Signal an C-2 erscheint stark tieffeldverschoben (*s*, $\delta = 6.28$)²⁶⁾ gegenüber **1a** (*s*, $\delta = 5.35$); ähnliches gilt für das aus **1h** gebildete Sulfoniumsalz ($\delta = 5.11$, *s*, H an C-2).

Letztlich ergibt auch die chemische Verschiebung des HCl_2 -Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Salze **3** strukturbelegende Parameter. Die HCl_2 -Resonanzen werden in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ im Bereich um $\delta = 14.5$ als scharfe Singulets gefunden²⁷⁾, geringere Werte ergeben sich in CD_3CN oder CD_2Cl_2 .

Alle neu synthetisierten Hydrogendichloride **3** sind extrem hygroskopische und hydrolysenempfindliche kristallisierte Substanzen, in trockener Atmosphäre (Glove-Box oder Argonfritte) aber lange Zeit unzersetzt haltbar. Stabiler sind die aus **3** durch Anionenaustausch zugänglichen Tetrafluorborate **5**, die in Dichlormethan mit überschüssigem Bortrifluorid-Diethyletherat entstehen.

Die Anionenaustauschreaktionen gelingen durchweg in guten bis sehr guten Ausbeuten²⁸⁾. Alle Tetrafluoroborate **5a**–**i** ergeben korrekte Analysenwerte und zeigen im IR-Spektrum die BF_4^- -typische starke und breite Absorption (Halbwertsbreite 100 – 150 cm^{-1}) um $\tilde{\nu} = 1050\text{ cm}^{-1}$.

Alle dargestellten Verbindungen **3** bzw. **5** sind formal potentielle Acylykation-Äquivalente. Diese Eigenschaft wird bereits deutlich bei der Untersuchung des Hydrolyseverlaufes. So reagiert z. B. **3a** in wäßrigem Medium sofort, wie das Dünnschichtchromatogramm zeigt. Die entstandenen Thiolester **6a** und **7a** konnten wir durch Trockensäulenchromatographie²⁹⁾ auf Kieselgel präparativ isolieren.



Die Bildung der Produkte **6a** und **7a** läßt sich zwanglos dadurch deuten, daß ein nucleophiler Angriff von Wasser am positivierten Reaktionszentrum C-2 in **3a** den Thioacetalring zu **6a** öffnet. Die Thiolfunktion in **6a** ihrerseits substituiert rasch noch intaktes 1,3-Dithienium-Ion **3a**, was zur zweiten Hydrolysekomponente **7a** führt. Präparativ sehr leicht erhältlich war der Thiolester **7c** aus **3c**, der direkt aus dem Hydrolysemedium auskristallisierte und auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht werden konnte. So findet man hier das für Thiolestercarbonyl-C-Atome typische Signal³⁰⁾ bei $\delta = 191.30$ (CDCl_3), im IR-Spektrum zeigen alle bislang untersuchten Hydrolyseprodukte die ebenfalls typische Carbonylvalenzschwingung³¹⁾ der Thiolesterfunktion um $\tilde{\nu} = 1670\text{ cm}^{-1}$.

Die Konstitution **6a** haben wir durch unabhängige Synthese aus 1,3-Propanedithiol (**8**) und Benzoylchlorid (**9**) gesichert. Doppelresonanz- ^1H -NMR-Experimente ließen hierbei auch eindeutige Signalzuordnungen der Protonenresonanzen von **6a** zu.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG-Vorhaben Sta 222/1-1) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung mit Sachmitteln. Gedankt sei ferner Herrn Dr. *R. Manske* für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren, Herrn Dr. *J. Uebach* für Hilfe bei der Präparierung der IR-Proben sowie Fräulein *G. Hummel* und Frau *R. Koch* für die analytischen Bestimmungen. Für die Spezialanalysen sei den Mikroanalytischen Laboratorien Dr. *E. Pascher* (Bonn) ebenfalls Dank ausgesprochen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte Acculab 1 und 4 der Firma Beckman; Spektrometer IR 4250 der Firma Beckman. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Gerät EM 360 der Firma Varian (60 MHz). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Impuls-Fourier-Transform-Technik, Spektrometer CFT-20 der Firma Varian. – C,H,N-Bestimmungen: Verbrennungsapparat EA-410-0 der Firma Heraeus. – Massenspektren: Spektrometer MAT 111 der Firma Varian.

1. *2-(1-Naphthyl)-1,3-dithiolan (1i)*: In eine Lösung von 13.0 g (83.2 mmol) 1-Naphthalincarbaldehyd und 8.2 g (87.0 mmol) 1,2-Ethandithiol in 300 ml Ether wird unter Rühren etwa 20 min trockenes HCl-Gas eingeleitet. Unter Erwärmung der Mischung erfolgt allmählich Eintrübung und Abscheidung des kondensierten Wassers. Man fügt zur Vervollständigung der Reaktion noch 10 g (73.4 mmol) wasserfreies Zinkchlorid hinzu und rührt 8 h weiter. Anschließend wird auf 200 ml zerstoßenes Eis gegossen. Die etherische Phase sowie die vereinigten Etherextrakte der wäßrigen Phase werden zweimal mit Kaliumhydroxidlösung (10proz.) und abschließend mit Wasser alkalifrei gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO_4 destilliert man den Ether ab und fraktioniert das zurückgebliebene farblose Öl i. Vak.: 17.6 g (91%) farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp. $125^\circ\text{C}/0.3$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.41 - 7.28$ (m, C_{10}H_7), 6.47 (s, CH), 3.22 (s, AA'BB', 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 135.56$ (C_{10}H_7 -quartär), 133.75 (C_{10}H_7 -quartär), 131.06, 128.71, 128.38, 126.12, 125.61, 125.22, 124.68, 123.23 (C_{10}H_7), 52.77 (C-2 des Dithiolanringes), 39.47 (CH_2CH_2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (232.4) Ber. C 67.20 H 5.21 Gef. C 66.94 H 5.32

2. *2-(9-Anthryl)-1,3-dithiolan*: Wie unter 1. aus 15.49 g (75.1 mmol) 9-Anthracencarbaldehyd und 7.40 g (78.5 mmol) 1,2-Ethandithiol. Nach Eindampfen der getrockneten Etherphase bleibt ein grünliches Pulver (Schmp. 133°C) zurück, nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum reines 2-(9-Anthryl)-1,3-dithiolan: 19.30 g (91%) gelbe derbe Kristalle vom Schmp. 137°C (aus Acetonitril). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.23 - 7.37$ (m, s, C_{14}H_9 und CHS), 4.13–3.39 (m, AA'BB', 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 131.60$, 130.60, 129.45, 129.25, 125.37, 124.87 (Anthryl-C), 51.33 (C-2 des Dithiolanringes), 40.39 (CH_2CH_2).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (282.4) Ber. C 72.30 H 5.00 Gef. C 72.17 H 4.96

3. *Allgemeines Darstellungsverfahren für die Salze 3*: In einen ausgeheizten und mit Argon gefüllten Kolben werden 10 mmol des Thioacetals 1 in über Molekularsieb 4 \AA (Fa. Merck) von Wasser befreitem Ether oder Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Unter Kühlen mit Eiswasser werden 1.35 g (10 mmol) frisch destilliertes Sulfurylchlorid (2)³² in 1 min zur Mischung getropft. Nach beendeter Zugabe entfernt man das Kältebad und läßt den Ansatz unter Argon 2 h rühren und anschließend einige Stunden stehen. Das auskristallisierte Salz 3 wird dann unter Hindurchdrücken mit Argon in der Argonfritte isoliert, mit wasserfreiem Ether gewaschen und mit Argon bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Abschließend werden die Salze 3 noch jeweils 30 min i. Vak. (0.2–0.6 Torr) belassen, nach erneutem Druckausgleich mit Argon lassen sie sich monatelang unzersetzt bei Raumtemp. aufbewahren. Zur Gewinnung analysenreiner Proben werden die Salze 3 unter Argon aus sehr wenig wasserfreiem Acetonitril umkristallisiert oder aus Acetonitril/Ether bzw. Nitromethan/Ether umgefällt.

4. *2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-hydrogendichlorid (3a)*³³: Analog dem allgemeinen Verfahren aus 3.92 g (20 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithian (1a) und 2.70 g (20 mmol) 2 in 40 ml Ether. Nach 4 d bei Raumtemp. wird aufgearbeitet: 3.61 g (68%) farblose glitzernde Nadeln vom Schmp. 135°C (Zers.) (aus Acetonitril). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 14.57$ (s, 1 H, HCl_2), 8.20–7.37 (m, 5 H, C_6H_5), 4.09–3.78 (m, 4 H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.68–2.18 (m, 2 H, CD-Teil, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 12.35$ (s, 1 H, HCl_2), 8.33–7.50 (m, 5 H, C_6H_5), 4.04–3.76 (m, 4 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.82–2.36 (m, 2 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$). – $^{13}\text{C-NMR}$

(CD₃CN): δ = 220.93 (s, C-2), 33.33 (t, C-4/6), 17.02 (t, C-5). – IR (Nujol): 1350–650 cm⁻¹ (HCl₂).

C₁₀H₁₂Cl₂S₂ (267.3) Ber. C 44.94 H 4.53 Cl 26.53 S 24.0
Gef. C 45.27 H 4.57 Cl 25.9 S 24.0

5. 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylidium-hydrogendichlorid (**3b**): Nach Verfahren 3. aus 4.62 g (20 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian (**1b**) und 2.70 g (20 mmol) **2** in 40 ml Ether. Vor beginnender Kristallisation (nach 1–2 min) wird nochmals rasch unter Argon von flockigen Produkten abfiltriert, da hierdurch reineres Produkt **3b** erhalten werden kann. Man läßt 4 d bei Raumtemp. stehen; das blaßbraune Rohkristallisat schmilzt bei 108–112°C (Zers.): 3.83 g (64%) farblose Nadeln vom Schmp. 114°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.62 (s, 1H, HCl₂), 8.31–7.88 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.19–3.83 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.80–2.25 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 11.91 (s, 1H, HCl₂), 8.15–7.68 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.00–3.78 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.76–2.33 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1350–680, 1050 cm⁻¹ (HCl₂).

C₁₀H₁₁Cl₃S₂ (301.7) Ber. C 39.81 H 3.68 Gef. C 39.42 H 3.83

6. 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-ylidium-hydrogendichlorid (**3c**): Nach Verfahren 3. aus 4.82 g (20 mmol) 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian (**1c**) und 2.70 g (20 mmol) **2** in 25 ml Ether. Vor Zugabe von **2** wird in die etherische Lösung von **1c** unter Feuchtigkeitsausschluß 10 min trockenes HCl-Gas eingeleitet. Das Reaktionsgemisch läßt man 18 h bei Raumtemp. stehen: 3.43 g (55%) gelbes feinkristallines Pulver (Roh-Schmp. 119–121°C) vom Schmp. 123°C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.68 (s, 1H, HCl₂), 8.75–8.22 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 3.88–3.61 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.68–2.00 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 11.08 (s, 1H, HCl₂), 8.72–8.12 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.08–3.81 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.84–2.35 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1260–650, 1050 cm⁻¹ (HCl₂).

7. 2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylidium-hydrogendichlorid (**3d**): Analog dem Verfahren 3. aus 3.64 g (20 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithiolan (**1d**) und 2.70 g (20 mmol) **2** in 30 ml Ether. In die etherische Lösung von **1d** leitet man vor der Umsetzung mit 2 zunächst 10 min trockenes HCl-Gas ein. Nach Zutropfen von **2** erfolgt zunächst Eintrübung – Bildung des S-Chlorsulfoniumsalzes – dann tritt erneut Lösung ein. Nach wenigen Minuten erfolgt die Kristallisation von **3d**. Nach 2 d wird bei Raumtemp. aufgearbeitet: 4.62 g (91%) gelbe derbe Nadeln (Roh-Schmp. 114–118°C) vom Schmp. 119°C (aus Acetonitril). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.48 (s, 1H, HCl₂), 8.48 bis 7.59 (m, 5H, C₆H₅), 4.76 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 10.62 (s, 1H, HCl₂), 8.52–7.41 (m, 5H, C₆H₅), 4.59 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1300 bis 650 cm⁻¹ (HCl₂).

C₉H₁₀Cl₂S₂ (253.2) Ber. C 42.69 H 3.98 Cl 28.00 S 25.33
Gef. C 43.13 H 4.00 Cl 27.55 S 25.81

8. 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylidium-hydrogendichlorid (**3e**): Entsprechend dem Verfahren 3. aus 4.34 g (20 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithiolan (**1e**) und 2.70 g (20 mmol) **2** in 30 ml THF. Man läßt bei Raumtemp. 1 d stehen: 4.52 g (79%) gelbes kristallines Pulver (Roh-Schmp. 132–135°C) vom Schmp. 138°C (Zers.) (aus Acetonitril). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.61 (s, 1H, HCl₂), 8.65–7.92 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.73 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 10.78 (s, 1H, HCl₂), 8.51–7.81 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.56 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 212.29 (C-2), 133.14, 131.51, 131.40, 130.19 (Aryl-C), 45.85 (CH₂CH₂). – IR (Nujol): 1300–750 cm⁻¹ (HCl₂).

C₉H₉Cl₃S₂ (287.7) Ber. C 37.58 H 3.15 Cl 36.97 S 22.29
Gef. C 37.96 H 3.21 Cl 36.51 S 22.59

9. *2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithiolan-2-ylum-hydrogendichlorid (3f)*: Gemäß dem Verfahren 3. aus 4.55 g (20 mmol) 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithiolan (**1f**) und 2.70 g (20 mmol) **2** in 30 ml Ether. Bei der Zugabe von **2** erfolgt spontane Eintrübung infolge Bildung des S-Chlorsulfoniumsalzes, danach bildet sich eine gelbliche Lösung, aus der nach wenigen Minuten **3f** auskristallisiert. Nach 2 d wird aufgearbeitet: 4.43 g (74%) gelbe Blättchen (Roh-Schmp. 138–140°C) vom Schmp. 144°C (Zers.) (aus Acetonitril). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.61 (s, 1H, HCl₂), 8.55 (breites s, 4H, AA'BB', C₆H₄), 4.60 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 10.61 (s, 1H, HCl₂), 8.50 (breites s, 4H, AA'BB', C₆H₄), 4.60 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1350–750, 1010 cm⁻¹ (HCl₂).

C₉H₉Cl₂NO₂S₂ (298.2) Ber. C 36.25 H 3.04 N 4.70 Cl 23.77 S 21.50
Gef. C 36.41 H 3.11 N 4.85 Cl 23.0 S 22.1

10. *2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylum-hydrogendichlorid (3g)*: Nach Verfahren 3. aus 3.93 g (20 mmol) 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithiolan (**1g**) und 2.70 g (20 mmol) **2** in 30 ml THF. Nach Zugabe von **2** beläßt man 3 h bei 0°C, läßt auf Raumtemp. kommen und arbeitet auf: 3.22 g (60%) gelbes Pulver vom Schmp. 68°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.73 (s, 1H, HCl₂), 8.60–7.75 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.72 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 13.72 (s, 1H, HCl₂), 8.42–7.56 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.49 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1300–650, 1010 cm⁻¹ (HCl₂).

C₁₀H₁₂Cl₂S₂ (267.2) Ber. C 44.94 H 4.53 Gef. C 44.42 H 4.56

11. *2-tert-Butyl-1,3-dithiolan-2-ylum-hydrogendichlorid (3h)*: Entsprechend der Vorschrift 3. aus 4.87 g (30 mmol) 2-tert-Butyl-1,3-dithiolan (**1h**) und 4.05 g (30 mmol) **2** in Ether. Die etherische Lösung von **1h** wird zuvor mit HCl-Gas gesättigt (30 min Einleiten unter Inertgas). Nach Zugabe von **2** erfolgt nach etwa 30 min allmähliche Kristallisation. Nach 1 d wird aufgearbeitet: 6.13 g (88%) farblose perlmutartige Blättchen vom Schmp. 119°C (Zers.). Das Produkt ist bereits analysenrein. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 13.00 (s, 1H, HCl₂), 4.80 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S), 1.71 (s, 9H, C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 217.29 (s, C-2), 46.63 (m, C-4/5), 46.48 (s, quartäres C der tert-Butylgruppe), 32.41 ((CH₃)₃). – IR (Nujol): 1350–800 cm⁻¹ (HCl₂).

C₆H₁₄Cl₂S₂ (221.2) Ber. C 36.05 H 6.05 Cl 30.40 S 27.50
Gef. C 36.22 H 6.13 Cl 29.82 S 27.96

12. *2-(1-Naphthyl)-1,3-dithiolan-2-ylum-hydrogendichlorid (3i)*: Entsprechend dem Verfahren 3. aus 4.65 g (20 mmol) 2-(1-Naphthyl)-1,3-dithiolan (**1i**) und 2.70 g (20 mmol) **2** in 30 ml THF. Man beläßt 1 h bei 0°C und arbeitet nach 3 d auf. Es werden 3.36 g orangefarbenes mikrokristallines Pulver erhalten (Schmp. 200–203°C) (Zers.), das sich jedoch nicht analysenrein gewinnen ließ. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 14.78 (s, 1H, HCl₂), 9.0–8.0 (m, 7H, C₁₀H₇), 4.85 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1300–690 cm⁻¹ (HCl₂).

C₁₃H₁₂Cl₂S₂ (303.3) Ber. C 51.48 H 3.99 Gef. C 53.40 H 4.18

13. *Umsetzung von 2-Deuterio-2-phenyl-1,3-dithian (4) mit 2*: In einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten Kolben werden 2.09 g (10.61 mmol) **4** in 10 ml CDCl₃ (Fa. Merck, Deuterierungsgrad > 99%) gelöst und bei 0°C mit 1.43 g (10.61 mmol) **2** versetzt. Man beläßt 12 h bei Raumtemp., wobei über einen Hg-Blubber ein ständiger schwacher Argonüberdruck (10 Torr) aufrechterhalten wird. Das ausgefallene Salz **3a** wird unter Argon isoliert, mit wenigen ml CDCl₃ gewaschen und anschließend mit der Ölpumpe (0.1 Torr) getrocknet: 0.23 g (8%) farbloses watterartiges Produkt vom Schmp. 135°C (Zers.) (aus Acetonitril). Das ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN) entspricht demjenigen für **3a**.

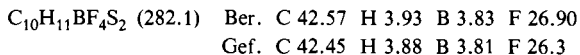
Das ¹H-NMR-spektroskopisch geprüfte Filtrat enthält kein **3a** mehr und wird am Rotationsverdampfer (10 Torr) eingedampft. Es resultieren 1.65 g braunes Öl. 0.41 g des Öls werden der

Trockensäulenchromatographie (80 cm langer Nylo Schlauch, Durchmesser 4 cm, Elutionsmittel Chloroform/Tetrachlormethan 1:1) auf Kieselgel (Silica Woelm TS mit Fluoreszenzindikator UV₂₅₄) unterworfen. Die Substanzschichten werden mit der UV-Lampe lokalisiert. Die Zone mit $R_F \approx 0.7$ wird herausgeschnitten und mit Ether extrahiert: 0.14 g (49%) [1-D]Benzaldehyd³⁴) als farblose süßlich riechende Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 8.3-7.4$ (m, 5H, C₆H₅). – IR (CCl₄): 2095, 2040 (C–D), 1695 cm⁻¹ (C=O).

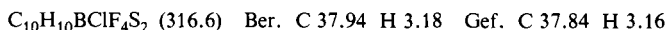
Ein weiteres Produkt (u. a. Triplettstruktur im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bei $\delta = 3.81$, $^2J = 6$ Hz) ließ sich durch sowohl Trockensäulenchromatographie als auch Präparative Dickschichtchromatographie auf Kieselgel GF₂₅₄ nicht sauber abtrennen.

14. *Allgemeines Darstellungsverfahren für die Tetrafluoroborate 5*: Das Hydrogendichlorid **3** wird in wasserfreiem Dichlormethan suspendiert und unter Argon mit 6 Äquivalenten frisch destilliertem Bortrifluorid-Diethyletherat versetzt. Man erhitzt unter Rühren 1.5 h unter Rückfluß, läßt abkühlen und versetzt – ebenfalls unter Rühren – mit überschüssigem wasserfreiem Ether. Das ausgefallene rohe Tetrafluoroborat **5** wird in einer Fritte unter Argon isoliert, mit wasserfreiem Ether gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Das Primärprodukt **5** wird ¹H-NMR-spektroskopisch (CD₃CN) auf noch vorhandenes Ausgangsprodukt **3** (Kriterium: HCl₂-Singulett) untersucht und zumeist nochmals entsprechend dem zuvor beschriebenen Derivatisierungsverfahren mit 6 Äquiv. Bortrifluorid-Diethyletherat umgesetzt. Nach erneuter Isolierung unter Argon wird aus Acetonitril/Ether umgefällt.

15. *2-Phenyl-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (5a)*: Entsprechend der Vorschrift 14. aus 2.67 g (10 mmol) **3a** und 8.52 g (60 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 40 ml Dichlormethan. Es werden 3.14 g farbloses Pulver vom Zers.-P 160–167 °C erhalten, das ¹H-NMR-spektroskopisch noch ca. 15 mol-% **3a** enthält. 1.32 g des Rohproduktes werden erneut in 30 ml Dichlormethan mit 8.52 g (60 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O umgesetzt; das nun erhaltene farblose Pulver (1.77 g, Zers.-P. 180–183 °C) wird in 20 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst. Von ungelösten flockigen Anteilen wird abfiltriert, **5a** wird aus dem Filtrat mit 50 ml Ether ausgefällt: 1.18 g (100%) farblose perlmutartige Blättchen vom Schmp. 191 °C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 8.45-7.79$ (m, 5H, C₆H₅), 4.09–3.80 (m, 4H, AA'BB'-Teil von AA'BB'CD, SCH₂CH₂CH₂S), 2.84–2.38 (m, 2H, CD-Teil, SCH₂CH₂CH₂S). – ¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 221.56$ (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 (BF₄).



16. *2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (5b)*: Analog der Vorschrift 14. aus 2.22 g (7.36 mmol) **3b** und 6.27 g (44.2 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 40 ml Dichlormethan: 2.27 g grauweißes Pulver nach Reiben mit dem Glasstab, Zers.-P. 107–114 °C. Laut ¹H-NMR enthält das Rohprodukt ca. 5 mol-% **3b**; 2.05 g werden daher erneut mit 5.7 g (40.2 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 30 ml Dichlormethan umgesetzt. **5b** kristallisiert auf Zugabe von 100 ml Ether flockig aus (Zers.-P. 123 °C): 1.45 g (69%) farbloses feinkristallines Pulver vom Schmp. 127 °C (Zers.) (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 8.14-7.67$ (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): $\delta = 221.04$ (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).



17. *2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithian-2-ylum-tetrafluoroborat (5c)*: Entsprechend der Vorschrift 14. aus 2.86 g (9.16 mmol) **3c** und 7.80 g (55 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 30 ml Dichlormethan: 0.94 g (32%) blaßrosafarbenes Pulver vom Zers.-P. 151 °C (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 8.72-8.04$ (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 36.66 H 3.02 N 4.18

18. *2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-ylidm-tetrafluorborat (5d)*: Nach Vorschrift 14. aus 4.01 g (15.84 mmol) **3d** und 13.49 g (95.02 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 30 ml Dichlormethan: 3.91 g gelbes Pulver (Roh-Zers.-P. 90–100°C), das aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (CD₃CN) noch 5 mol-% **3d** enthält. Das Rohprodukt **5d** wird deshalb direkt umgefällt: 2.34 g (55%) zitronengelbe Nadeln vom Zers.-P. 108°C (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.48–7.68 (m, 5H, C₆H₅), 4.51 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 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 (BF₄).

C₉H₉BF₄S₂ (268.1) Ber. C 40.32 H 3.38 Gef. C 40.10 H 3.31

19. *2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylidm-tetrafluorborat (5e)*: Gemäß Verfahren 14. aus 1.37 g (4.76 mmol) **3e** und 4.05 g (28.56 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 30 ml Dichlormethan: 1.51 g gelbes Pulver (Roh-Zers.-P. 138–140°C), das aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (CD₃CN) noch 6 mol-% **3e** enthält. Es wird daher erneut mit 5.3 g (37.34 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O derivatisiert: 1.27 g (88%) feine gelbe Nadeln vom Zers.-P. 171°C (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.45–7.75 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.50 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1045 cm⁻¹ (BF₄).

C₉H₈BClF₄S₂ (302.6) Ber. C 35.72 H 2.67 F 25.12 Gef. C 35.41 H 2.74 F 25.2

20. *2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dithiolan-2-ylidm-tetrafluorborat (5f)*: Nach Vorschrift 14. aus 2.20 g (7.38 mmol) **3f** und 6.28 g (44.28 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 30 ml Dichlormethan. Beim Erhitzen unter Rückfluß erfolgt keine Lösung (Rohausb. 2.33 g, Zers.-P. 160–170°C): 1.27 g (55%) gelbe Nadeln vom Zers.-P. 203°C (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.54 (breites s, 4H, C₆H₄), 4.62 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1530, 1350 (NO₂), 970 cm⁻¹ (BF₄).

C₉H₈BF₄NO₂S₂ (313.1) Ber. C 34.52 H 2.58 N 4.47 F 24.27

Gef. C 34.31 H 2.60 N 4.32 F 23.6

21. *2-(4-Methylphenyl)-1,3-dithiolan-2-ylidm-tetrafluorborat (5g)*: Nach den Angaben von 14. aus 1.34 g (5 mmol) **3g** und 4.26 g (30 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 30 ml Dichlormethan: 0.93 g (66%) feine blaßrosafarbene Nadeln vom Zers.-P. 112°C (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.41–7.59 (m, 4H, AA'XX', C₆H₄), 4.48 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S), 2.59 (s, 3H, CH₃). – IR (Nujol): 1045 cm⁻¹ (BF₄).

C₁₀H₁₁BF₄S₂ (282.1) Ber. C 42.57 H 3.57 Gef. C 42.44 H 3.68

22. *2-tert-Butyl-1,3-dithiolan-2-ylidm-tetrafluorborat (5h)*: Gemäß Vorschrift 14. aus 1.90 g (8.15 mmol) **3h** und 6.94 g (48.9 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 40 ml Dichlormethan: 1.76 g farbloses Pulver (Roh-Zers.-P. 90–95°C), das direkt umgefällt wird: 1.10 g (54%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 120°C (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 4.48 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S), 1.62 (s, 9H, C(CH₃)₃). – IR (Nujol): 980 cm⁻¹ (BF₄).

C₇H₁₃BF₄S₂ (248.1) Ber. C 33.89 H 5.28 F 30.63 Gef. C 33.74 H 5.35 F 30.4

23. *2-(1-Naphthyl)-1,3-dithiolan-2-ylidm-tetrafluorborat (5i)*: Entsprechend Verfahren 14. aus 1.10 g (3.63 mmol) **3i** (Rohsalz) und 3.10 g (21.8 mmol) BF₃·(C₂H₅)₂O in 20 ml Dichlormethan: 1.25 g braunrotes Pulver (Roh-Zers.-P. 124–134°C). Das Produkt wird in 12 ml Acetonitril in der Siedehitze gelöst, ungelöste Anteile werden abfiltriert und mit 100 ml Ether wird **5i** ausgefällt: 0.67 g (58%) feine orangefarbene Nadeln vom Zers.-P. 170°C (aus Acetonitril/Ether). – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 9.11–7.82 (m, 7H, C₁₀H₇), 4.69 (s, 4H, AA'BB', SCH₂CH₂S). – IR (Nujol): 1025 cm⁻¹ (BF₄).

C₁₃H₁₁BF₄S₂ (318.2) Ber. C 49.08 H 3.48 Gef. C 48.92 H 3.36

24. *Hydrolyse des Hydrogendichlorides 3a zu 6a und 7a*: Man versetzt 4.0 g (14.97 mmol) **3a** unter Rühren mit 100 ml Wasser, wobei nach klarem Lösen des Salzes spontan Eintrübung erfolgt. Nach 10 min wird die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Eindampfen der organischen Phase im Rotationsverdampfer (12 Torr) hinterbleiben 2.75 g gelbliche ölige Flüssigkeit, die sich im DC (Kieselgel 60 F 254, Fa. Merck, Elutionsmittel Tetrachlormethan) als Zweikomponentengemisch erweist ($R_F \approx 0.4$ und 0.6). 1.00 g des rohen Hydrolysates werden der Trockensäulenchromatographie (80 cm langer Nylo Schlauch, Durchmesser 4 cm, Elutionsmittel Tetrachlormethan) auf Kieselgel (Silica Woelm TS mit Fluoreszenzindikator UV₂₅₄) unterworfen. Die mit der UV-Lampe detektierten Substanzschichten werden herausgeschnitten und mit Ether extrahiert.

a) *Thiobenzoessäure-S-(3-mercaptopropylester) (6a)*: Die Zone mit größerem R_F -Wert ergibt eine farblose, klare, leicht unangenehm riechende Flüssigkeit: 0.23 g (20%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 8.20 - 7.50$ (m, 5H, C_6H_5), 3.25 (t, $^3J = 6$ Hz, 2H, CO-S-CH_2), 2.70 (d von t, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 2.05 (t von t, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.32 (t, $^3J = 6$ Hz, 1H, SH). – IR (KBr): 2580 (SH), 1670 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}_2$ (212.1) Ber. C 56.57 H 5.65 Gef. C 57.07 H 5.81

b) *Thiobenzoessäure-S-[3-(2-phenyl-1,3-dithian-2-ylthio)propylester] (7a)*: Die Zone mit kleinerem R_F -Wert ergibt eine ölige, geruchlose und farblose Flüssigkeit: 0.53 g (25%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 8.06 - 7.25$ (m, 5H, C_6H_5), 3.60–1.65 (m, 12H). – IR (KBr): 1670 (C=O), 900 cm^{-1} (1,3-Dithian).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{OS}_4$ (394.2) Ber. C 57.83 H 5.58 Gef. C 57.81 H 5.56

25. *4-(Nitro)thiobenzoessäure-S-[3-[2-(4-nitrophenyl)-1,3-dithian-2-ylthio]propylester] (7c)*: Man versetzt 4.00 g (12.8 mmol) **3c** unter Rühren mit 100 ml Wasser, wobei sich sofort ein gelblicher Feststoff abscheidet. Dieser wird nach 10 min abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. (0.1 Torr) getrocknet: 2.95 g (46%) feine blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 122°C (aus Acetonitril). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.55 - 8.15$ (m, 8H, C_6H_4 , C_6H_4), 3.65–1.80 (m, 12H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 191.30$ (S–C=O). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1530 (NO_2), 1348 (NO_2), 915 cm^{-1} (1,3-Dithian).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_4$ (496.7) Ber. C 48.37 H 4.05 N 5.64

Gef. C 48.73 H 4.01 N 5.74

Molmasse 500 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

26. *Synthese von 6a aus 8 und 9*: Zu 10.82 g (100 mmol) 1,3-Propandithiol (**8**) werden bei Raumtemp. langsam 7.25 g (50 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid (**9**) zugetropft. Bei 70°C Badtemp. wird das Reaktionsgemisch 7 h gerührt. Anschließend wird überschüssiges **8** i. Vak. (19 Torr, Sdp. 55°C) abdestilliert. Es hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, deren spektroskopische und analytische Daten denjenigen des Produktes der experimentellen Vorschrift 24. a) entsprechen: 5.30 g (50%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 8.20 - 7.50$ (m, 5H, C_6H_5), 3.25 (t, $^3J = 6$ Hz, 2H, CO-S-CH_2), 2.70 (d von t, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 2.05 (t von t, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 1.32 (t, $^3J = 6$ Hz, 1H, SH). – IR (KBr): 2580 (SH), 1670 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}_2$ (212.1) Ber. C 56.57 H 5.65 Gef. C 56.98 H 5.73

- 1) Übersichten: *D. Seebach*, *Synthesis* **1969**, 17.
- 2) *B. T. Gröbel* und *D. Seebach*, *Synthesis* **1977**, 357; *I. Stahl*, ebenda **1981**, 135.
- 3) *C. Lion*, *C. R. Acad. Sci.*, Ser. II **294**, 431 (1982).
- 4) *O. Bayer* in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. VII/2b, S. 1894, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- 5) *K. Arai* und *M. Oki*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2183; *K. Arai* und *M. Oki*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 553 (1976).
- 6) *C. G. Kruse*, *N. L. J. M. Broekhof*, *A. Wijsman* und *A. van der Gen*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 885.
- 7) *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).
- 8) *E. J. Corey* und *S. W. Walinsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8932 (1972).
- 9) *I. Paterson* und *L. G. Price*, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2829.
- 10) *W. E. Truce*, *G. H. Birum* und *E. T. Mc Bee*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3594 (1952).
- 11) *F. G. Bordwell* und *B. M. Pitt*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 572 (1955).
- 12) Tropenium-hydrogendichlorid ist ähnlich vakuumstabil: *K. M. Harmon* und *S. Davis*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4359 (1962).
- 13) *D. Seebach*, *N. R. Jones* und *E. J. Corey*, *J. Org. Chem.* **33**, 300 (1968).
- 14) *L. A. Sternson*, *D. A. Coviello* und *R. S. Egan*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6529 (1971).
- 15) *D. J. Cane*, *W. A. G. Graham* und *L. Vancea*, *Can. J. Chem.* **56**, 1538 (1978).
- 16) Übersicht über thio-stabilisierte Kationen: *H. Prinzbach* und *E. Futterer*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **7**, 103 (1966); *R. Gompper*, *E. Kutler* und *R. Schmidt*, *Chem. Ber.* **98**, 1374 (1965); *R. Gompper* und *H. U. Wagner*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 165; *H. Böhme* und *G. Ahrens*, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1022.
- 17) 2-Chlor-1,3-dithian ionisiert in flüssigem SO₂ zum 1,3-Dithienium-Ion mit einer ¹³C-NMR-Resonanz für C-2 bei $\delta = 184.5$ ppm³⁾.
- 18) ¹³C-NMR-Übersicht für Carbeniumionen: *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.
- 19) Die Streckschwingungen für H-Cl werden bei $\tilde{\nu} = 2854$ cm⁻¹ (N₂-Matrix) gefunden, dieser Wert kann im Molekelassoziat erniedrigt sein (z. B. (CH₃)₂O · HCl, $\tilde{\nu} = 2280$ cm⁻¹): *B. S. Ault*, *E. Steinback* und *G. C. Pimentel*, *J. Phys. Chem.* **79**, 615 (1975).
- 20) *K. M. Harmon* und *R. R. Lake*, *Inorg. Chem.* **7**, 1921 (1968).
- 21) *J. C. Evans* und *G. Y. S. Lo*, *J. Phys. Chem.* **71**, 3942 (1967).
- 22) *J. C. Evans* und *G. Y. S. Lo*, *J. Phys. Chem.* **70**, 11 (1966).
- 23) Tropenium-hydrogendichlorid z. B. zeigt IR-spektroskopisch eine kontinuierliche Absorption zwischen $\tilde{\nu} = 1667$ cm⁻¹ bis 730 cm⁻¹: *H. F. Herbrandson*, *R. T. Dickerson* und *J. Weinstein*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4046 (1954).
- 24) *F. Kaufler* und *E. Kunz*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 385, 2482 (1909).
- 25) *D. Seebach*, *B. W. Erickson* und *G. Singh*, *J. Am. Chem. Soc.* **31**, 4303 (1966).
- 26) 1-Methyl-2-phenyl-1,3-dithianium-tetrafluoroborat zeigt eine ¹H-Resonanz (H an C-2) bei $\delta = 5.87$ (CDCl₃): *I. Stahl* und *J. Gosseleck*, *Tetrahedron* **29**, 2323 (1973).
- 27) Die ¹H-NMR-Verschiebung von HCl₂⁺-Ionen wird zu $\delta = 13.9$ als Grenzwert angegeben: *J. S. Martin* und *F. Y. Fujiwara*, *Can. J. Chem.* **49**, 3071 (1971).
- 28) Derivatisierungen zu Tetrafluoroboraten mit Bortrifluorid-Diethyletherat sind nicht ungewöhnlich, siehe z. B.: *H. Meerwein*, *V. Hederich*, *H. Morschel* und *K. Wunderlich*, *Liebigs Ann. Chem.* **635**, 1 (1960).
- 29) *B. Loev* und *M. M. Goodman*, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 2026.
- 30) *C. M. Hall* und *J. Wemple*, *J. Org. Chem.* **42**, 2118 (1977).
- 31) *L. J. Bellamy*, *Ultrarot Spektrum und chemische Konstitution*, 2. Aufl., S. 24 und S. 264, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.
- 32) Mit dem System SO₂Cl₂/SiO₂/H₂O/CH₂Cl₂ sind oxidative Dethioacetalisierungen möglich: *M. Hojo* und *R. Masuda*, *Synthesis* **1976**, 678.
- 33) 2-Phenyl-1,3-dithienium-tribromid u. a. analoge Salze erhielten wir in guten Ausbeuten bei der Umsetzung von **1** mit Brom: *I. Stahl*, Publikation in Vorbereitung.
- 34) *V. Franzen*, *Liebigs Ann. Chem.* **600**, 109 (1956); *M. Schlosser*, *Chem. Ber.* **97**, 3219 (1964); *M. Koyanagi* und *L. Goodman*, *J. Chem. Phys.* **55**, 2559 (1971).

[272/82]